Université Ibn Tofail

Faculté des Sciences – Kenitra

Cours de

PHYSIQUE STATSTIQUE

Filière : Science de la Matière Physique (SMP)

- S_5-

exosup.com

2014-2015

Pr . Ahmed QACHAOU
Laboratoire de Physique de la Matière condensée (LPMC)

exosup.com page facebook

Table des Matières

Note :

Le cours dispensé dans ce polycopié correspond à la totalité du programme de la Licence de Physique ancienne accréditation (4ans). Il couvre et déborde par conséquent le programme de la Licence Science de la Matière Physique nouvelle accréditation S_6 (3ans) -SMP-.

Les parties en plus du programme de SMP sont des compléments offrant aux étudiants volontaires une vue sur certaines applications du langage et formalisme de la physique statistique et permettant aussi une possibilité de lecture plus large.

Kenitra 24/1/2014

Pr. A. Qachaou

exosup.com page facebook

Chapitre 1 :
ENSEMBLES ET DISTRIBUTIONS STATISTIQUES A L'EQUILIBRE

Introduction : Il existe trois ensembles statistiques correspondant à trois distributions statistiques :

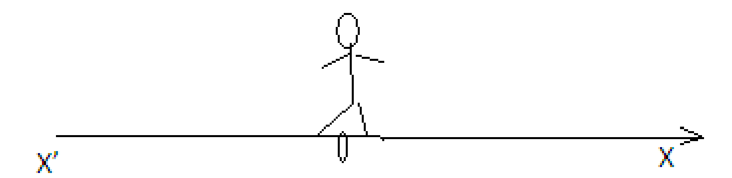
- Ensemble microcanonique ;
- Ensemble canonique ;
- Ensemble grand canonique.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons définir et étudier ces différents types de distributions et aussi introduire l'outil de raisonnement de physique statistique à l'état d'équilibre sur un problème d'ordre général tel que la marche au hasard qui représente un exemple simple de phénomènes naturels dépendant d'un grand nombre de paramètres.

I- Description de la marche au hasard

Soit un fou qui se déplace linéairement sur un axe x'ox (fig), on admet que :

- Ses pas sont de même longueur unité.
- Il effectue un mouvement linéaire et discret : Chaque pas est tantôt à droite (d) tantôt à gauche (g); son déplacement est donc irrégulier.
- Soit n pas, dont k pas à droit et (n-k) pas à gauche $\Rightarrow$ son déplacement est erratique.



1°) <u>Définitions</u> :

*a- Le **déplacement** m au bout de n pas est :* $m = k-(n-k) = 2k-n$

*b- Une **complexion** est une suite de n pas complètement déterminée (n, k et l'ordre des pas sont connus).*

Exemple : $d\ g\ g\ d\ d\ d\ g\ d\ d\ g\ g\ g\ g\ g\ \ldots\ldots$

*c- Une **configuration** est une suite de n pas où les nombres k et (n-k) des pas (d) et (g) sont connus, mais l'ordre des (d) et (g) n'est pas connu.*

2°) <u>Remarque</u>: Deux suites de n pas ne sont pratiquement jamais identiques $\Rightarrow$ le déplacement m n'est pas le même. Cependant m reste toujours petit devant le déplacement maximum ($m_{\max}$) possible pour n très grand : **C'est cette stabilité relative** de m qui peut être décrite par une méthode statistique. Il suffit d'attribuer une mesure de probabilité à m. La stabilité de m résulte alors de la loi des grands nombres.

II- Probabilisation de la marche au hasard

Probabilisation possible sous conditions :

- Caractère aléatoire de la marche
- Etablissement d'une loi de probabilité.

exosup.com page facebook

1°) <u>Caractère aléatoire de la marche</u>
Un pas n'est pas toujours dans la même direction du pas précédent : deux suites de n pas ne sont presque jamais identiques.
La même expérience ne conduit pas au même résultat ! Le résultat est dû au hasard.

Ensemble statistique :
D'après ce qui précède, il est ainsi plus facile de raisonner sur le cas de n fous supposés tous ''semblables'' et faisant chacun un pas (au lieu d'un seul fou avec n pas). Leur marche sera bien entendu différente (il y aura toujours des petits détails différents d'un fou à l'autre). On retrouve cette situation dans toute expérience réalisée sur un système macroscopique dépendant d'un grand nombre de paramètres dont seul un petit nombre d'entre eux sont reproduits dans la préparation d'une expérience. On considère donc n expériences ''semblables'' (c'est à dire, préparées de la '*même manière*'). Elles constituent un ***ensemble statistique*** donnant *n* résultats pas tous identiques.

2°)<u>Loi de probabilité</u>
On utilise la méthode des probabilité à priori, c.a.d., à partir de l'information dont on dispose sur la marche du fou on forme un ensemble <u>complet</u> de possibilités (toute complexion appartient à une et une seule possibilité) pour lesquelles il n'y a aucune raison qu'elles aient des probabilités différentes. Cette équiprobabilité des possibilités détermine la loi de probabilité.

<u>Exemple</u> : Un dé non pipé et lancé différemment à chaque jet, n'a aucune raison a priori que les 6 résultats possibles ne soient pas équiprobables (p = $1/6$).

<u>Propriété</u>: *La loi de probabilité dépend de l'information dont on dispose*.

Cette information est en général très incomplète (jusqu' à quel point le fou a-t- il perdu le sens?,..). Le calcul des valeurs moyennes des grandeurs observables est possible une fois la loi de probabilité est choisie. Nous étudions quatre lois de probabilité correspondant à différents types d'informations possibles sur la marche du fou .

a- Absence totale d'information : (loi binomiale)

α) <u>Loi de probabilité</u>
L'ignorance sur la marche est totale. Il n'y a pas de raison de supposer que le fou a tendance à se déplacer plus vers la droite que vers la gauche. On suppose donc l'équiprobabilité des pas (d) et (g) : $p_d = p_g = 1/2$ (p+q =1 avec p = p_d et q = p_g). Ceci est équivalent au fait que toutes les complexions possibles C_n sont équiprobables$\Rightarrow$ La probabilité d'une complexion est : $P(C_n) = 1/W(n)$. Dans une suite de n pas il y a donc : $W(n) = 2^n$ complexions possibles $\Rightarrow P(C_n) = 2^{-n}$. De même la probabilité d'une configuration (k, n-k) est : $P_n(k) = C_n^k p^k q^{n-k}$ ou : $\boxed{Q_n(m) = C_n^{\frac{n+m}{2}} p^{\frac{n+m}{2}} q^{\frac{n-m}{2}}}$

C_n^k est le nombre de fois d'arrangements de k pas à droite parmi n total de pas. p^k et q^{n-k} sont des probabilités des k pas à droite et $(n-k)$ pas à gauche respectivement. On généralise à p et q quelconques.

exosup.com page facebook

β)**Valeurs moyennes et fluctuations**

Définitions : *i) La valeur moyenne d'une variable aléatoire* k *est :* $\bar{k}=\sum_{C_n} k\,P(C_n)$

ii)Les fluctuations de la variable aléatoire k *, notées* $\sigma(k)$ *, est :*

$$\boxed{\sigma(k)=\sqrt{\overline{\left(k-\bar{k}\right)^2}}=\sqrt{\left(\overline{k^2}-\bar{k}^2\right)}}$$

Applications : i)Valeur moyenne du nombre k de pas à droite : $\bar{k}=\sum_{c_n} kP(c_n)=\sum_{k=0}^{\infty} kP_n(k)=$

$\sum_{k=0}^{\infty} kC_n^k p^k q^{n-k} = p\frac{\partial}{\partial p}\sum_{k=0}^{\infty} C_n^k p^k q^{n-k} = p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^n = np(p+q)^{n-1} \Leftrightarrow \boxed{\bar{k}=np}$.

Soit $\bar{k}=n/2$ pour $p=1/2$; p et q étant considérés comme variables indépendantes.

ii) Valeur moyenne de m: $\bar{m}=2\bar{k}-n=n(p-q)\Rightarrow \bar{m}=0$ *pour* $p=q=1/2$

iii) Les fluctuations $\sigma(k)$ de la variable aléatoire k:

Considérons $p^2\frac{\partial^2}{\partial p^2}\sum_{k=0}^{\infty} C_n^k p^k q^{n-k}$ alors on a : $\frac{\partial^2}{\partial p^2}\sum_{k=0}^{\infty} C_n^k p^k q^{n-k}=\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)C_n^k p^k q^{n-k}=$

$\sum_{k=0}^{\infty} k^2 C_n^k p^k q^{n-k}-\sum_{k=0}^{\infty} kC_n^k p^k q^{n-k}=\overline{k^2}-\bar{k}$. Or, $p^2\frac{\partial^2}{\partial p^2}\sum_{k=0}^{\infty} C_n^k p^k q^{n-k}=p^2\frac{\partial^2}{\partial p^2}(p+q)^n$. Donc :

$\overline{k^2}-\bar{k}=p^2 n(n-1)$ et $\sigma(k)=\sqrt{\left(\overline{k^2}-\bar{k}^2\right)}=\sqrt{\left(p^2 n(n-1)+np-n^2p^2\right)}=\sqrt{npq}$; $p+q=1$.

Par conséquent : $\sigma(m)=2\sigma(k)=2\sqrt{npq}$. Pour $p=q=1/2\Rightarrow\sigma(k)=\frac{\sqrt{n}}{2}$ *et* $\sigma(m)=\sqrt{n}$.

Déf: ***Dispersions relatives***. *Les fluctuations ou dispersions relatives d'une variable aléatoire m sont définies par :* $\frac{\sigma(m)}{m_{\max}}$ *(ou quelques fois* $\frac{\sigma(m)}{\bar{m}}$ *.)*

Convergence de la loi de probabilité : $\sigma(m)$ de m est très petite devant $m_{\max}$ dès que n est très grand : $\frac{\sigma(m)}{m_{\max}}=\frac{1}{\sqrt{n}}\xrightarrow[n\to\infty]{}0$. On dit alors que la loi de probabilité est convergente.

γ)**L'entropie S**

L'absence totale d'information sur la marche du fou décrit l'existence du plus grand désordre possible dans la suite des pas. Cependant une prévision précise est obtenue sur le déplacement m : celui-ci est presque sûrement négligeable devant $m_{\max}$ possible, quand n est grand.

Définition : Le manque d'information ou encore le degré de désordre, est mesuré par la quantité : $\boxed{S=LogW(n)}$ *appelée* ***entropie.***

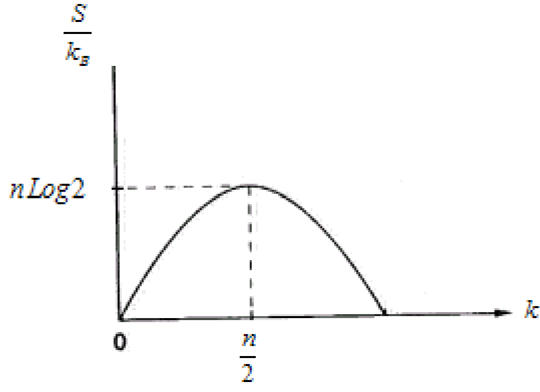
Une définition équivalente : $\boxed{S=-\overline{LogP(C_n)}=-\sum_{C_n} P(C_n)LogP(C_n)}$.

Commentaire :

Plus la marche est mal connue, plus $W(n)$ est grand et plus le désordre est grand. L'entropie est maxima quand toutes les complexions sont possibles et également probables;

exosup.com page facebook

alors : $S = knLog2$. L'entropie est proportionnelle au nombre n de pas : ***C'est une caractéristique générale de l'entropie***.



Cas contraire : Le fou est guéri et prend le chemin le plus cours! Tous ses pas sont dans la même direction. C'est l'état le plus ordonné possible. L'information sur cet état est complète. Il n'y a plus qu'une complexion possible ($W(n) = 1$) et l'entropie S est nulle.

Cependant, on a jamais une information complète ; ce qui fait que la loi binomiale n'a pas un grand intérêt. L'information dont on dispose est partielle ; elle correspond par conséquent aux trois distributions statistiques micro canonique ; canonique et gand-canonique ci-dessous.

b- Distribution microcanonique - Ensemble microcanonique

α) Loi de probabilité

Le déplacement m au bout de n pas est supposé connu $\Rightarrow$ Seules les complexions C_n correspondant à m sont possibles. Le nombre de ces C_n possibles est : $W(n,m) = C_n^{\frac{n+m}{2}}$. Si absence de toute autre information, alors ces C_n sont équiprobables et alors :

$$\boxed{P(C_n) = W^{-1}(n,m)} : \quad \text{loi de distribution micro canonique.}$$

β)Entropie microcanonique

$$S_n(m) = LogW(n,m) = Log\, C_n^{\frac{n+m}{2}} = Log\, n! - Log\left(\frac{n+m}{2}\right)! - Log\left(\frac{n-m}{2}\right)!$$

Or n est grand et $m \ll n$, on peut utiliser la **formule de Stirling**: $Log\, n! \simeq n\, Log\, n - n$. Alors :

$$S_n(m) \simeq n\, Log\, n - n - \frac{n+m}{2} Log\left(\frac{n+m}{2}\right) - \frac{n+m}{2} - \frac{n-m}{2} Log\left(\frac{n-m}{2}\right) - \frac{n-m}{2}$$

La **forme asymptotique de S**: $\boxed{S_n(m) \simeq n\, Log\, n - \frac{n+m}{2} \log\left(\frac{n+m}{2}\right) - \frac{n-m}{2} Log\left(\frac{n-m}{2}\right)}$

$Log\left(\frac{n \pm m}{2}\right) = Log\, n + Log\left(\frac{1}{2} \pm \frac{m}{2n}\right)$. Donc, la **forme asymptotique** de l'entropie micro-canonique est: $S_n(m) \simeq -n\left(p_d Logp_d + p_g Logp_g\right)$ *avec* $p_d = \frac{1}{2} + \frac{m}{2n}$ *et* $p_g = \frac{1}{2} - \frac{m}{2n}$.

Remarque : On retrouve encore la proportionnalité de S et de n, soit: $S_n(m) = nS_1$ avec $S_1 = -\left(p_d Logp_d + p_g Logp_g\right)$ entropie d'un seul des n pas conforme à la définition générale: $S = -\overline{LogP}$ où P est la probabilité de chaque possibilité (il y en a deux : p = p_d ou p = p_g).

exosup.com page facebook

La définition : $S = -\overline{LogP}$ généralise la définition $S = LogW$ valable lorsque les W possibilités sont équiprobables.

c- Distribution canonique – Ensemble canonique.

α) **Loi de probabilité**

Le déplacement M au bout de N pas est supposé connu $\Rightarrow$ Comme précédemment, les complexions C_N correspondantes sont équiprobables.

Considérons maintenant seulement les n premiers pas de chaque suite de N pas $(n \ll N)$. Soit C_n une complexion correspondant au déplacement m au bout de n pas. Le nombre de complexions C_N contenant la complexion C_n est égal au nombre de manières de choisir les (N-n) autres pas; soit: $W(N-n, M-m)$.

La probabilité d'une complexion C_n est alors: $P(C_n) = \dfrac{W(N-n, M-m)}{W(N,M)} = \dfrac{W(n', m')}{W(N,M)}$

avec n' = (N – n) et m' = (M – m). Soit encore : $P(C_n) = C_{n'}^{\frac{n'+m'}{2}} \Big/ C_N^{\frac{N+M}{2}}$

On peut écrire: $P(C_n) \propto \exp S_{n'}(m')$ où $S_{n'}(m') = LogC_{n'}^{\frac{n'+m'}{2}}$ est l'entropie micro canonique de la suite complémentaire de (N – n) autres pas.

Dans la limite: $n \ll N$, $S_{n'}(m')$ est donnée par la forme asymptotique précédente. Elle est de la forme : $S_{n'}(m') = f\left(\dfrac{M-m=m'}{N-n=n'}\right)$ et elle peut être développée au 1[er] ordre en m/n' car n <<N $\Rightarrow$ m << N et (n + m) << N, soit m << n'. Alors: $S_{n'}(m') \simeq S_{n'}(M) - m\left.\dfrac{\partial S_{n'}}{\partial m'}\right|_{m'=M}$.

En posant: $\beta = \left.\dfrac{\partial S_{n'}}{\partial m'}\right|_{m'=M}$, on a alors: $P(C_n) \propto \exp(-\beta m)$

Finalement, la loi de probabilité de la distribution canonique d'une complexion C_n est:

$$\boxed{P(C_n) = \frac{1}{Z(\beta)}\exp(-\beta m)}.$$

<u>Définition</u> : La constante de normalisation $Z(\beta)$ est appelée ***fonction de partition canonique****. Elle est donnée par :* $\boxed{Z(\beta) = \sum_{C_n} e^{-\beta m}}$

Explicitement, on a : $Z(\beta) = \sum_{C_n} e^{-\beta m} = \sum_m W(n,m)\, e^{-\beta m} = \sum_m C_n^{\frac{n+m}{2}}\, e^{-\beta m}$

en passant vers la somme sur les valeurs de m. Soit encore :

$$Z(\beta) = \sum_m C_n^{\frac{n+m}{2}} \left(e^{-\beta}\right)^{\frac{n+m}{2}} \left(e^{-\beta}\right)^{-\frac{n-m}{2}} = \sum_m C_n^{\frac{n+m}{2}} \left(e^{-\beta}\right)^{\frac{n+m}{2}} \left(e^{\beta}\right)^{\frac{n-m}{2}} = \sum_m C_n^{\frac{n+m}{2}} \left(e^{-\beta}\right)^{\frac{n+m}{2}} \left(e^{\beta}\right)^{n-\frac{n+m}{2}}.$$

Par conséquent : $Z(\beta) = \left(e^{-\beta} + e^{\beta}\right)^n \Leftrightarrow Z(\beta) = (2ch\beta)^n$

β) **<u>Valeurs moyennes et fluctuations</u>**

i)<u>Cas où n<<N</u> :

- Valeur moyenne du déplacement m:

exosup.com page facebook

$$\overline{m}=\sum_{C_n} mP(C_n)=\frac{1}{Z(\beta)}\sum_{C_n} m\,e^{-\beta m}=-\frac{1}{Z(\beta)}\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_{C_n} e^{-\beta m}=-\frac{1}{Z(\beta)}\frac{\partial Z(\beta)}{\partial\beta} \Leftrightarrow \boxed{\overline{m}=-\frac{\partial LogZ(\beta)}{\partial\beta}}$$

Explicitement : $\overline{m}=-n\dfrac{\partial Log(2ch\beta)}{\partial\beta} \Leftrightarrow \boxed{\overline{m}=-nth\beta}$

- Fluctuations de m : $\sigma^2(m)=\overline{m^2}-\overline{m}^2$

$$\overline{m^2}=\sum_{C_n} m^2P(C_n)=\frac{1}{Z}\sum_{C_n} m^2e^{-\beta m}=\frac{1}{Z}\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\sum_{C_n} e^{-\beta m}=\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2}=\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}\right)+\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}\right)^2$$

Donc : $\sigma^2(m)=\overline{m^2}-\overline{m}^2=\dfrac{\partial}{\partial\beta}\left(\dfrac{1}{Z}\dfrac{\partial Z}{\partial\beta}\right) \Leftrightarrow \boxed{\sigma^2(m)=-\dfrac{\partial\overline{m}}{\partial\beta}}$

Explicitement : $\sigma^2(m)=\dfrac{n}{ch^2\beta}$

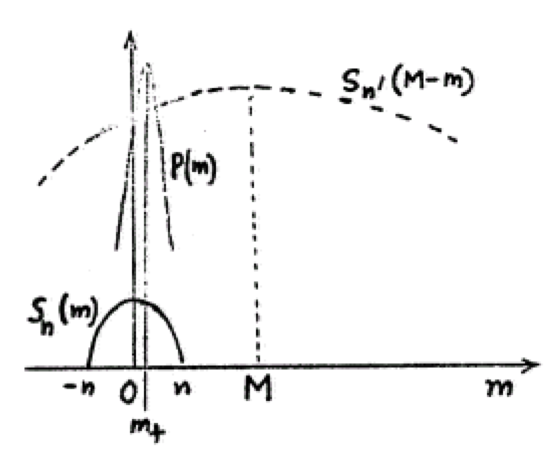
- Fluctuations relatives: $\dfrac{\sigma(m)}{\overline{m}}=\dfrac{1}{\sqrt{n}\,sh\beta}\xrightarrow[n\to\infty]{} 0$ (loi des grand nombres).

ii) <u>Cas : 1<< n <<N</u> : Etude de la probabilité $P_n(m)$ du déplacement m au bout de n pas:

$$P_n(m)=W(n,m)P(C_n)\propto C_n^{(n+m)/2}\bullet C_{n'}^{(n'+m')/2} \Leftrightarrow P_n(m)\propto e^{S_n(m)+S_{n'}(M-m)}$$

Pour n et n' grands, cette loi présente un maximum très aigu dans le voisinage de $m=\overline{m}$. La valeur moyenne $\overline{m}$ est donc obtenue en cherchant ce maximum m_+ ; solution de l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial m}\left[S_n(m)+S_{n'}(M-m)\right]=0 \Leftrightarrow \frac{\partial S_n(\overline{m})}{\partial m}=\frac{\partial S_{n'}(M-\overline{m})}{\partial m'}.\ \text{Car : } m'=M-m \Rightarrow \boxed{\frac{\partial S_{n'}}{\partial m'}=-\frac{\partial S_n}{\partial m}}.$$



Déf: $\beta=\left.\dfrac{\partial S_{n'}}{\partial m'}\right|_{m'=M-\overline{m}}$ *caractéristique de la suite complémentaire de n' = (N – n) autre pas* $\beta'=\left.\dfrac{\partial S_n}{\partial m}\right|_{m=\overline{m}}$ *caractéristique de la suite de n pas.*

Rq: L'équation $\dfrac{\partial S_n(\overline{m})}{\partial m}=\dfrac{\partial S_{n'}(M-\overline{m})}{\partial m'}$ exprime l'égalité : $\beta=\beta'$ pouvant être formellement interprétée comme l'équilibre de la suite des n pas avec la suite complémentaire des (N – n) autres pas (analogue à l' équilibre thermique de 2 systèmes matériels macroscopiques).

exosup.com page facebook

Etude de $P_n(m)$ au voisinage de_ $m_+ \simeq \overline{m}$: On développe $S_n(m)$ et $S_{n'}(m') = S_{n'}(M-m)$ jusqu' au 2ème ordre. Ainsi: $S_n(m) = S_n(\overline{m}) + \left.\frac{\partial S_n}{\partial m}\right|_{m=\overline{m}} (m-\overline{m}) + \frac{1}{2!}\left.\frac{\partial^2 S_n}{\partial m^2}\right|_{m=\overline{m}} (m-\overline{m})^2 + ...$

De même : $S_{n'}(m') = S_{n'}(\overline{m'}) + \left.\frac{\partial S_{n'}}{\partial m'}\right|_{m'=\overline{m'}} (m'-\overline{m'}) + \frac{1}{2!}\left.\frac{\partial^2 S_{n'}}{\partial m'^2}\right|_{m'=\overline{m'}} (m'-\overline{m'})^2 + ...$ et

$$S_n(m) + S_{n'}(m') = S_n(\overline{m}) + S_{n'}(\overline{m'}) + \left[\left.\frac{\partial S_n}{\partial m}\right|_{m=\overline{m}} - \left.\frac{\partial S_{n'}}{\partial m'}\right|_{m'=\overline{m'}}\right](m-\overline{m}) + \frac{1}{2!}\left[\left.\frac{\partial^2 S_n}{\partial m^2}\right|_{m=\overline{m}} + \left.\frac{\partial^2 S_{n'}}{\partial m'^2}\right|_{m'=\overline{m'}}\right](m-\overline{m})^2 + ...$$

$$= S_n(\overline{m}) + S_{n'}(\overline{m'}) + \frac{1}{2!}\left[\left.\frac{\partial^2 S_n}{\partial m^2}\right|_{m=\overline{m}} + \left.\frac{\partial^2 S_{n'}}{\partial m'^2}\right|_{m'=\overline{m'}}\right](m-\overline{m})^2 + ...$$

Par conséquent :

$$\boxed{P_n(m) = P_n(\overline{m}) \exp\frac{1}{2}\left[\left.\frac{\partial^2 S_n}{\partial m^2}\right|_{m=\overline{m}} + \left.\frac{\partial^2 S_{n'}}{\partial m'^2}\right|_{m'=\overline{m'}}\right](m-\overline{m})^2}$$

Conclusion : *La loi de probabilité $P_n(m)$ est une loi normale (appelée encore loi de Laplace-Gauss) centrée sur la valeur $m = \overline{m}$ et d'écart type:* $\sigma = \left[-\left.\frac{\partial^2 S_n}{\partial m^2}\right|_{m=\overline{m}} - \left.\frac{\partial^2 S_{n'}}{\partial m'^2}\right|_{m'=\overline{m'}}\right]^{-\frac{1}{2}}$.

Rq : D'après la forme asymptotique de $S_n(m)$ on a : $\left.\frac{\partial^2 S_n}{\partial m^2}\right|_{m=\overline{m}} = \frac{-n}{n^2 - m^2} \simeq -\frac{1}{n}$ pour n >>1

et $\left.\frac{\partial^2 S_{n'}}{\partial m'^2}\right|_{m'=\overline{m'}} = \frac{-n'}{n'^2 - m'^2} \simeq -\frac{1}{n'} = -\frac{1}{N-n}$ pour N >> n . Donc : $\sigma \simeq \left[\frac{1}{n} + \frac{1}{N-n}\right]^{-\frac{1}{2}} \simeq \sqrt{n}$.

Il en résulte encore que les fluctuations relatives : $\frac{\sigma(m)}{m_{\max}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \xrightarrow[n\to\infty]{} 0$.

γ)<u>Equivalence entre les distributions microcanonique et canonique</u>

- Entropie en distributions canonique S_C :

$S_C = -\overline{LogP(C_n)} = -\sum_{C_n} P(C_n) LogP(C_n) = \frac{1}{Z}\sum_{C_n} e^{-\beta m}(LogZ + \beta m)$. Soit: $S_C = LogZ + \beta\overline{m}$

Explicitement : $S_C = nLog(2ch\beta) - n\beta th\beta$

- Entropie en distributions microcanonique $S_n(m)$

$S_n(m) \simeq -n\left[p_d Logp_d + p_g Logp_g\right]$ avec $p_{d,g} = \frac{1}{2} \pm \frac{m}{2n}$.

Prenons : $m = -nth\beta$, alors on a : $S_n(m = -nth\beta) = nLog(2ch\beta) - n\beta th\beta = S_C$.

Conclusion : *Pour n grand ; les fluctuations de m sont négligeables en distribution canonique. Il revient donc de même de considérer m fixe et égal à sa valeur moyenne $m = \overline{m}$. On est donc ramené au cas de la distribution micro canonique qui est ainsi équivalente à la distribution canonique pour $m = \overline{m}$. D'où l'égalité des deux entropies.*

Les fluctuations relatives sont aussi équivalentes : $\frac{\sigma(m)}{m_{\max}} \xrightarrow[n\to\infty]{} 0$

Rq: Il n'en est pas de même lorsque n est petit. Même pour $m = \overline{m}$ les fluctuations diffèrent

exosup.com page facebook

considérablement : elles sont nulles en distribution micro canonique $\left(\sigma_m \simeq \sqrt{n} \xrightarrow[n\to 0]{} 0\right)$ tandis qu'elles sont grandes en distribution canonique $\left(\sigma_C \simeq \sqrt{N}\right)$.

d- Distribution grand- canonique – Ensemble grand canonique

α) **Loi de probabilité**

Le déplacement M au bout de N pas est toujours supposé connu. Considérons le déplacement m au bout de n premiers mais quelconques de pas. Cette fois n n'est pas fixé : n et m varient donc d'une complexion à une autre. Le nombre de complexions C_N contenant la complexion C_n correspondant à m et n est toujours: $W(N-n, M-m)$. Sa probabilité est encore : $P(C_n) = C_{n'}^{\frac{n'+m'}{2}} \Big/ C_N^{\frac{N+M}{2}} \propto e^{S_{n'}(m')}$ avec $n' = (N-n)$ et $m' = (M-m)$.

Pour $n \ll N$, il faut développer maintenant $S_{n'}(m') = f(n', m')\; S_{n'}(m')$ aux voisinages de M et N : $S_{n'}(m') \simeq S_N(M) - n\left.\frac{\partial S_{n'}}{\partial n'}\right|_{\substack{n'=N\\ m'=M}} - m\left.\frac{\partial S_{n'}}{\partial m'}\right|_{\substack{n'=N\\ m'=M}}$. Posons: $\alpha = -\left.\frac{\partial S_{n'}}{\partial n'}\right|_{\substack{n'=N\\ m'=M}}$ et $\beta = \left.\frac{\partial S_{n'}}{\partial m'}\right|_{\substack{n'=N\\ m'=M}}$, on a :

$$\boxed{P(C_n) = \frac{1}{Z_G(\alpha,\beta)}\exp(\alpha n - \beta m)}$$: loi de probabilité de la distribution grand-canonique.

*Définition : **La grande fonction de partition** est définie par :* $Z_G(\alpha,\beta) = \sum_C e^{\alpha n - \beta m}$ *soit :*

$$\boxed{Z_G(\alpha,\beta) = \sum_n e^{\alpha n}\sum_{C_n} e^{-\beta m} = \sum_n e^{\alpha n} Z(\beta)}$$ où $Z(\beta) = \sum_{C_n} e^{-\beta m}$ est *fonction de partition canonique.*

Explicitement : $Z_G = \sum_n e^{\alpha n}(2ch\beta)^n = \frac{1}{1-2e^{\alpha}ch\beta}$. (développement de $\frac{1}{1-x}$).

β)**Valeurs moyennes et fluctuations**

- **Valeurs moyennes:**

- $\bar{m} = \sum_C mP(C) = \frac{1}{Z_G}\sum_C m\,e^{\alpha n - \beta m} = -\frac{1}{Z_G}\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_C e^{\alpha n - \beta m} = -\frac{1}{Z_G}\frac{\partial Z_G(\alpha,\beta)}{\partial\beta} \Leftrightarrow \boxed{\bar{m} = -\frac{\partial Log Z_G(\alpha,\beta)}{\partial\beta}}$

- $\bar{n} = \sum_C nP(C) = \frac{1}{Z_G}\sum_C n\,e^{\alpha n - \beta m} = \frac{1}{Z_G}\frac{\partial Z_G(\alpha,\beta)}{\partial\alpha} \Leftrightarrow \boxed{\bar{n} = +\frac{\partial Log Z_G(\alpha,\beta)}{\partial\alpha}}$

Explicitement : $\bar{m} = -\bar{n}th\beta$

- **Fluctuations** de m et n : $\sigma^2(m) = -\frac{\partial\bar{m}}{\partial\beta}$ et $\sigma^2(n) = +\frac{\partial\bar{n}}{\partial\alpha}$.

Exercice : Vérifier que les fluctuations relatives: $\frac{\sigma(m)}{\bar{m}}$ et $\frac{\sigma(n)}{\bar{n}} \xrightarrow[n\to\infty]{} 1$

Conclusion : L'équivalence avec la distribution canonique est évidente pour $n = \bar{n}$. Cette équivalence est limitée aux valeurs moyennes. Il n'en est pas de même pour les fluctuations.

exosup.com page facebook

Chapitre 2 :
DESCRIPTION DES MELANGES STATISTIQUES

I- Introduction

On ne peut jamais avoir une information complète sur un système physique Σ qui dépend d'un grand nombre de paramètres. On peut juste connaître quelques grandeurs de ce système; telles que l'énergie total, le volume,…

***Définitions** : i) Un **microétat** de Σ ou état microscopique est une **complexion.** L'information pour un **microétat** est complète.*
ii) Un ***macroétat*** *de Σ ou état macroscopique est déterminé par les grandeurs macroscopiques ou observables de ce système. L'information pour un **macroétat** est par contre toujours incomplète. !*

Exemple : Les valeurs de $\vec{B}$ et de $\vec{M}$ caractérisent un **macroétat** d'un sel paramagnétique. Un **microétat** de ce sel est par contre connu si l'on connaît l'état de spin de chaque ion.

Propriété : Un **macroétat** correspond généralement à plusieurs (souvent à un grand nombre) de **microétats** $\Rightarrow$ **Ensemble statistique**.

Définition d'un <u>ensemble statistique</u>: N systèmes semblables ne sont pas tous identiques ; ils sont distribués, à t donné, suivant les différents **microétats** possibles. Ces N systèmes constituent un **ensemble statistique**. Chaque système de cet ensemble est décrit par une méthode statistique. A chaque microétat possible on associe une probabilité. La loi de probabilité tiendra compte de l'information dont on dispose.

Définition d'un <u>mélange statistique</u>: L'ensemble des **microétats** possibles est appelé : **mélange statistique**. On dit aussi que l'état macroscopique du système est une superposition incohérente d'états microscopiques.

II- Opérateur densité - Statistique quantique

A- Cas d'un état (ou complexion) pur : Etat complètement déterminé

1°) <u>Opérateur densité</u> :

Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base orthonormée de l'espace de Hilbert des états. L'état dynamique du système est décrit par un ket $|\psi\rangle$:

- $|\psi\rangle = \sum_n C_n(t)|u_n\rangle$ telle que : $C_n(t) = \langle u_n|\psi\rangle$
- Normalisation : $\sum_n |C_n(t)|^2 = 1$
- Valeur moyenne d'une observable $A(t)$: $\langle A(t)\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle = \sum_{n,p} C_n^*(t)C_p(t)A_{np}$

  avec $A_{np} = \langle u_n|A|u_p\rangle$.

exosup.com page facebook

- L'évolution de l'état dynamique est régie par l'équation de Schrödinger : $i\hbar\frac{\partial|\psi\rangle}{\partial t}=H(t)|\psi\rangle \Leftrightarrow -i\hbar\frac{\partial\langle\psi|}{\partial t}=\langle\psi|H(t)$.

Définition *: L'état dynamique du système peut être décrit d'une manière équivalente, à l'aide de l'opérateur densité* $\rho(t)$ *défini par :* $\boxed{\rho(t)=|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|}$ *de matrice densité :* $\rho_{np}(t) = \langle u_n|\rho(t)|u_p\rangle = C_n(t)C_p^*(t)$. ρ_{nn} *: population de l'état* $|u_n\rangle$ *et* ρ_{np} *: cohérence entre les états* $|u_n\rangle$ *et* $|u_p\rangle$.

Propriétés :

- Normalisation : $Tr\rho=\sum_n \rho_{nn} = \sum_n |C_n(t)|^2 = 1$
- Valeur moyenne d'une observable $A(t)$: $\langle A(t)\rangle = Tr(\rho A)$

$$\langle A(t)\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle=\sum_{n,p} C_n^*(t)C_p(t)A_{np}=\sum_{n,p}\langle\psi|u_n\rangle\langle u_p|\psi\rangle\langle u_n|A|u_p\rangle=\sum_{n,p}\langle u_p|\psi\rangle\langle\psi|u_n\rangle\langle u_n|A|u_p\rangle$$

$$=\sum_{n,p}\langle u_p|\rho|u_n\rangle\langle u_n|A|u_p\rangle=\sum_p\langle u_p|\rho\sum_n|u_n\rangle\langle u_n|A|u_n\rangle=\sum_p\langle u_p|\rho 1 A|u_n\rangle=\sum_p\langle u_p|\rho A|u_n\rangle= Tr(\rho A)$$

avec $A_{np}=\langle u_n|A|u_p\rangle$.

- L'évolution de l'état dynamique est régi par l'équation équivalente à l'équation de Schrödinger : $i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=\left[\mathcal{H}(t),\rho\right]$.

En effet :

$$i\hbar\frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t}\langle\psi(t)| + i\hbar|\psi(t)\rangle\frac{\partial\langle\psi(t)|}{\partial t}=\mathcal{H}|\psi\rangle\langle\psi|-|\psi\rangle\langle\psi|\mathcal{H}=\mathcal{H}\rho-\rho\mathcal{H}=\left[\mathcal{H}(t),\rho\right].$$

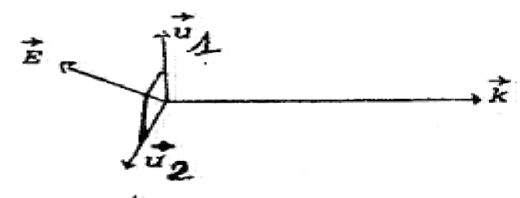
- Herméticité: $\rho^+ = \rho$.

  En effet: $\rho^+=(|\psi\rangle\langle\psi|)^+=|\psi\rangle\langle\psi|=\rho$.

- Propriétés de $\rho(t)$ spécifiques du cas d'un état pur: $\rho^2=\rho$ et $Tr\rho^2=1$.

2°)Application : Lumière complètement polarisée.

Considérons un faisceau de lumière parallèle monochromatique (flpm) se propageant dans la direction $\vec{k}$ (trièdre orthonormé : $\vec{u}_1$, $\vec{u}_2$, $\vec{k}$: voir figure).



Le champ électrique $\vec{E}$ est transverse : $\vec{E}(t)=\vec{u}_1 a_1\cos\omega t + \vec{u}_2 a_2(\cos\omega t+\varphi)$.

En notation complexe: $\vec{E}(t)=\sqrt{2}\,\mathrm{Re}\,\vec{\varepsilon}$ où $\vec{\varepsilon}=\left(c_1\vec{u}_1+c_2\vec{u}_2\right)e^{i\omega t}$ où $c_1=\frac{a_1}{\sqrt{2}}$ et $c_2=\frac{a_2}{\sqrt{2}}e^{i\varphi}$

L'intensité I de $\vec{E}$ décrit généralement une ellipse dans le plan ($\vec{u_1}$, $\vec{u_2}$). Elle est définie par :

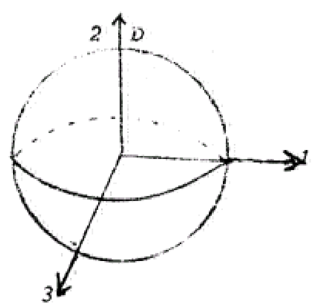
$$I=\frac{1}{T}\int_0^T\left|\vec{E}(t)\right|^2dt=\frac{1}{2}\left(a_1^2+a_2^2\right)=|c_1|^2+|c_2|^2$$

La description de la polarisation, donnée ici, est purement classique. Cependant, elle

exosup.com page facebook

est équivalente à une description quantique et elle illustre bien le formalisme de l'opérateur densité. L'état de polarisation est décrit par le ket $|\psi\rangle$ de composantes c_1 et c_2, sur la base des deux états de polarisation rectilignes, suivant $\vec{u_1}$ et $\vec{u_2}$: $|\psi\rangle = c_1\vec{u_1} + c_2\vec{u_2}$.
Intensité : $I = \langle\psi|\psi\rangle$ (la normalisation de $|\psi\rangle$ est ici I et non pas 1). <u>L'opérateur densité</u> :
$\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$. Sa matrice est $\rho = (\rho_{np}) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} a_1^2 & a_1a_2e^{-i\varphi} \\ a_1a_2e^{i\varphi} & a_2^2 \end{pmatrix}$; $\rho_{np}(t) = c_n(t)c_p^*(t)$.
La matrice ρ est décomposée sur la base canonique des matrices carrées :
$1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ *et* $\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$; $\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$; $\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ telle que: $\boxed{\rho = \frac{1}{2}\left(1 + \vec{\sigma}\cdot\vec{r}\right)}$
où : $\vec{\sigma}\cdot\vec{r} = \sigma_1\cdot r_1 + \sigma_2\cdot r_2 + \sigma_3\cdot r_3$. Par identification, on obtient :
$r_1 = \frac{1}{I}a_1a_2\cos\varphi$; $r_2 = \frac{1}{I}a_1a_2\sin\varphi$; $r_3 = \frac{1}{2I}\left(a_1^2 - a_2^2\right)$

<u>Définition</u> : Les r_i sont les composantes d'un vecteur $\vec{r}$ d'un espace abstrait à 3 dimensions. $\vec{r}$ est appelé vecteur de Stokes. Il caractérise complètement l'état de polarisation du (flpm).



<u>Pôle D</u> : $\left(a_1 = a_2;\ \varphi = \frac{\pi}{2}\right)$: $\rightarrow$ Lumière polarisée circulairement à droite.

<u>Pôle G</u> : $\left(a_1 = a_2;\ \varphi = -\frac{\pi}{2}\right)$: $\rightarrow$ Lumière polarisée circulairement à gauche.

Equation : $\varphi = k\pi$: $\rightarrow$ Polarisations rectilignes.
Hémisphère supérieure : Polarisations elliptiques droites.
Hémisphère inférieure : Polarisations elliptiques gauches.

B- Superposition incohérente d'états (ou macroétat) quantiques purs : Etat incomplètement déterminé

1°) <u>Opérateur densité</u> :

Considérons un système physique pouvant se trouver dans n états possibles (indépendants entre eux) $\{|\psi_i\rangle\}$ affectés de probabilités $\{p_i\}$.

<u>Définition</u> : L'opérateur densité $\rho(t)$ est défini par : $\boxed{\rho(t) = \sum_{i=1}^{n}|\psi_i(t)\rangle\, p_i\,\langle\psi_i(t)|}$.

Soit : $\rho(t) = \sum_i \rho_i p_i$ où : $\rho_i = |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$.

La matrice densité : $\rho_{np}(t) = \sum_i \langle u_n|\psi_i(t)\rangle\, p_i\,\langle\psi_i(t)|u_p\rangle = \sum_i C_{ni}(t)\, p_i C_{pi}^*(t)$.

exosup.com page facebook

Propriétés :

- Normalisation : $Tr\,\rho = \sum_n \rho_{nn} = \sum_n |C_n(t)|^2 = 1$
- Valeur moyenne : $\langle A(t)\rangle = Tr(\rho A)$.
- L'évolution de l'état dynamique: $i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\mathcal{H}(t), \rho]$.
- Herméticité: $\rho^+ = \rho$.
- ρ est défini positif : $\forall |u\rangle : \quad \langle u|\rho|u\rangle > 0$.

Remarques : i) Il faut faire une distinction entre la superposition incohérente ci-dessus (décrite par $\rho_{np}(t) = \sum_i C_{ni}(t)\, p_i C_{pi}^*(t)$) et la superposition cohérente suivante : $|\psi\rangle = \sum_i \sqrt{p_i}\,|\psi_i\rangle$ qui est décrite par l'opérateur densité : $\rho = \sum_i \rho_i p_i + \sum_{i\neq j} \sqrt{p_i p_j}\,|\psi_i\rangle\langle\psi_j|$.

En général, $\rho \neq \sum_i \rho_i p_i$. Cependant, si on superpose un grand nombre d'états $|\psi_i\rangle$ qui diffèrent entre eux seulement par une phase aléatoire $\Delta\varphi_{ij}$ alors $\sum_{i\neq j} |\psi_i\rangle\langle\psi_j| = \sum_{i\neq j} |\psi\rangle\langle\psi| e^{\Delta\varphi_{ij}} = 0$. La superposition devient incohérente.

ii) Dans un mélange statistique quantique, le caractère aléatoire d'une mesure apparaît à deux niveaux : il y a d'abord l'indéterminisme de la mécanique quantique (le résultat d'une mesure est aléatoire, même pour un état initial parfaitement connu). Ensuite, l'information incomplète sur l'état du système conduit à un traitement statistique de tous les états possibles.

2°)Application$_1$: Lumière partiellement polarisée.

On superpose plusieurs (flpm), de même longueur d'onde, et complètement polarisés tel que : $\vec{E}(t) = \sum_i \vec{E}_i(t)$ et $|\psi\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle$. En général, l'intensité lumineuse I n'est pas la somme des intensités partielles : $I = \langle\psi|\psi\rangle = \sum_{i,j} \langle\psi_i|\psi_j\rangle = \sum_i I_i + \sum_{i\neq j} \langle\psi_i|\psi_j\rangle$. L'interférence $\langle\psi_i|\psi_j\rangle$ n'est généralement pas nulle et $I \neq \sum_i I_i$. Si $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = 0$, les flpm (i) et (j) ont des polarisations opposées. Si on superpose un grand nombre de (flpm), de même intensité I_0 avec des phases φ_i distribuées au hasard, alors : $\langle u_n|\psi_i\rangle = c_n e^{i\varphi_i}$ et

$$\left\langle u_n \left| \sum_{i\neq j} |\psi_i\rangle\langle\psi_j| \right| v_p \right\rangle = \left(\sum_{i\neq j} e^{i(\varphi_i - \varphi_j)} \right) c_n c_p^* = 0$$

. Dans ce cas aussi il n'y a pas d'interférence : $I = n I_0$. On dit qu'il y a superposition incohérente. La polarisation résultante est décrite par l'opérateur densité : $\rho = \sum_i \rho_i$. Chaque ρ_i est proportionnelle à l'intensité I_0 . Celle-ci constitue le poids de chaque flpm dans la superposition incohérente. Elle joue donc le rôle de la probabilité p_i . Le vecteur de Stokes résultant est : $\vec{r} = \frac{1}{n}\sum_i \vec{r}_i$, barycentre des $\vec{r}_i$ affectés des masses I_0 . La région intérieure de la sphère de Poincaré correspond à cette polarisation partielle, super-position incohérente de lumières complètement polarisées. La polarisation est nulle si $\vec{r} = \vec{0}$.

Définition : ***le degrés de polarisation** est défini par:* $P = |\vec{r}| < 1$.

Inversement, toute lumière partiellement polarisée peut être considérée comme la superposition de plusieurs (flpm) complètement polarisés, et ceci d'une infinité de manière.

exosup.com page facebook

3°)<u>Application$_2$: Faisceau de protons polarisés</u>

L'état de spin $|\psi\rangle$ des protons, particules de spin $1/2$, est décrit sur la base $\{|+\rangle;\ |-\rangle\}$ de vecteurs propres de S_z.

a- Cas pur : Polarisation totale dans la direction $\vec{u}(\theta,\varphi)$: L'état de cette polarisation est représenté par: $|\psi(\theta,\varphi)\rangle = \cos\frac{\theta}{2}\, e^{-i\frac{\varphi}{2}}|+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\, e^{i\frac{\varphi}{2}}|-\rangle$ et l'opérateur densité

$\rho(\theta,\varphi) = |\psi(\theta,\varphi)\rangle\langle\psi(\theta,\varphi)|$ de matrice : $\rho(\theta,\varphi) = \begin{pmatrix} \cos^2\frac{\theta}{2} & \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\, e^{-i\varphi} \\ \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\, e^{+i\varphi} & \sin^2\frac{\theta}{2} \end{pmatrix}$.

Le vecteur de polarisation ou **vecteur de stokes** est défini par: $\vec{r}(\theta,\varphi) = Tr(\rho\vec{\sigma}) = \vec{u}(\theta,\varphi)$

Valeur moyenne de spin : $\langle\vec{S}\rangle = \frac{\hbar}{2}Tr(\rho\vec{\sigma}) = \frac{\hbar}{2}\vec{r}(\theta,\varphi)$.

b- <u>Superposition incohérent d'états purs représentée par</u> : $\rho = \frac{1}{4\pi}\int d\Omega P(\theta,\varphi)\rho(\theta,\varphi)$

$P(\theta,\varphi)$ est la probabilité de polarisation dans la direction $\vec{u}(\theta,\varphi)$. Ω est l'angle solide.

Le vecteur de Stokes est maintenant : $\vec{r} = \frac{1}{4\pi}\int d\Omega P(\theta,\varphi)\vec{r}(\theta,\varphi)$.

C- Partie d'un système. Trace partielle

Soient les parties (1) et (2) d'un système global : (1) + (2). $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ espaces des états correspondant : $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ pour (1) + (2). Si $\{|u_n\rangle\}$ est la base dans $\mathcal{E}_1$ et $\{|v_p\rangle\}$ la base dans $\mathcal{E}_2$, alors $\{|u_n v_p\rangle\}$ est base dans $\mathcal{E}$ telle que : $|u_n v_p\rangle = |u_n\rangle|v_p\rangle$.

A_1 observable agissant dans $\mathcal{E}_1 \Rightarrow \widetilde{A}_1$ son prolongement dans $\mathcal{E}$ tel que : $\widetilde{A}_1 = A_1 \otimes 1_2$

<u>Valeur moyenne</u> : $\langle\widetilde{A}_1\rangle = Tr(\rho\widetilde{A}_1)$. On peut écrire aussi: $\langle\widetilde{A}_1\rangle = Tr(\rho_1 A_1)$.

$\rho_1 = Tr_2\,\rho$: opérateur densité dans $\mathcal{E}_1$. $\rho_2 = Tr_1\,\rho$: opérateur densité dans $\mathcal{E}_2$.

<u>Résultat</u> : En général $\rho \neq \rho_1 \otimes \rho_2$. Ceci est dû aux corrélations entre les états des deux parties.

D- Assemblée de spin $\frac{1}{2}$

Soit un sel paramagnétique de n ions Cu^{2+}. Soit $|C_n\rangle = |S_{z1}S_{z2}S_{z3}.....S_{zn}\rangle$ un état quantique ou complexion, possible de n ions Cu^{2+} ; où $S_{zi} = \pm\frac{\hbar}{2}$. Les kets $|C_n\rangle$, vecteurs propres de l'opérateur énergie magnétique $\mathcal{H}$, constituent une base de l'espace des états à 2^n dimensions. Cette assemblée de n spins sera alors dans une complexion $|C_n\rangle$, parmi les 2^n avec une probabilité $P(|C_n\rangle)$, qui dépend de l'information dont on dispose.

L'opérateur densité correspondant est : $\rho = \sum_n |C_n\rangle\, P(|C_n\rangle)\langle C_n|$.

exosup.com page facebook

ρ est diagonale sur la base $\{|C_n\rangle\}$: $\boxed{\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}}}$ avec : $\boxed{Z = Tr\left(e^{-\beta \mathcal{H}}\right)}$.

Exemple: Prenons le cas simple où il y a un seul ion en équilibre thermique avec un thermostat. La matrice densité correspondante est alors : $\rho = \frac{1}{z}\begin{pmatrix} e^{-\beta\varepsilon} & 0 \\ 0 & e^{+\beta\varepsilon} \end{pmatrix}$, où $z = e^{-\beta\varepsilon} + e^{+\beta\varepsilon}$ (il y a deux complexions possibles de spin pour cet ion : spin 'haut' $\uparrow$ et spin 'bas' $\downarrow$).

Conclusion : Tous les états d'équilibre étudiés en physique statistique sont représentés par une matrice densité diagonale sur la base des vecteurs propres de l'hamiltonien $\mathcal{H}$.

III- Mélange statistique classique

A- Etat complètement déterminé ou microétat classique

Considérons le cas général d'un système ayant l degrés de liberté. L'état du système est décrit par $2l$ coordonnées généralisées $q(q_1, q_2, q_3, ..., q_l)$ et moments généralisés $p(p_1, p_2, p_3, ..., p_l)$. Leur évolution est donnée par les $2l$ équations de Hamilton : $\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$; $\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$; $i = 1, 2, ..., l$. $\mathcal{H}(q, p, t)$ est le hamiltonien. L'espace des phases Ω est un hyperespace cartésien de dimension $2l$. L'état du système à un instant donné est représenté par un point $M(q, p, t) \in \Omega$. L'unicité de la solution des équations de Hamilton $\Rightarrow$ par un point $M(q, p, t) \in \Omega$, il passe une et une seule trajectoire. Si $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = 0$ $\Rightarrow$ $\mathcal{H}(q, p, t)$ est conservé (i.e. $\frac{d\mathcal{H}}{dt} = 0$) $\Rightarrow$ le point représentatif M se déplace sur une hypersurface : $\mathcal{H} = cste$. Les trajectoires possibles sont sur cette hypersurface.

B- Etat classique incomplètement déterminé (ou macroétat classique)

1°)<u>Densité en phase</u>

La loi de probabilité sur les différents microétats possibles devient en statistique classique une densité continue de probabilité $\rho(q, p, t)$ dans l'espace des phases Ω. $\rho(q, p, t)$ remplace l'opérateur densité utilisé en statistique quantique.

<u>Définitions</u> : *La densité en phase $\rho(q, p, t)$ est définie par :*
$\rho(q, p, t)\, d\Gamma =$ *probabilité que $M(q, p, t) \in d\Gamma$ à l'instant t.* $d\Gamma = dqdp$.

2°) <u>Propriétés</u> :

- a- Normalisation : $\int \rho(q, p, t)\, d\Gamma = 1$
- b-Valeur moyenne d'une grandeur $A(q, p, t)$:

exosup.com page facebook

$$\langle A(q,\ p,t)\rangle = \int \rho(q,\ p,t)\, A(q,\ p,t)\, d\Gamma\,.$$

- c- L'évolution est donnée par le théorème de Liouville:
  ''Le volume Γ d'un domaine de l'espace des phases Ω reste constant lorsqu'on le suit au cours du temps ''.

Un point $M(q,\ p,t) \in \Omega$ représente un système, donc un ensemble de points $M_i(q,\ p,t) \in \Omega$ représente un ensemble de systèmes. Ainsi :

''La densité $\rho(q,\ p,t)$ des systèmes au voisinage d'un système donné dans l'espace des phases Ω reste constante dans le temps''. Autrement dit : $\dfrac{d\rho}{dt} = 0 \ \Leftrightarrow\ \dfrac{\partial \rho}{\partial t} = \left[\mathcal{H}(t), \rho\right]$.

<u>Démonstration</u> :

En plus d'une démonstration basée sur les propriétés des transformations canoniques, on peut obtenir une démonstration équivalente en considérant Ω comme analogue à un fluide incompressible de densité volumique ρ et de vitesse $\vec{v}\left(\dot{q},\ \dot{p}\right)$. Alors l'équation de continuité s'écrit: $\dfrac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\left(\rho \vec{v}\right) = 0$ (pas de création ni d'annihilation de particules : fluide incompressible)$\Leftrightarrow \dfrac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\rho \bullet \vec{v} + \rho \vec{\nabla} \bullet \vec{v} = 0$. Or, l'incompressibilité du fluide s'exprime par le fait que la vitesse $\vec{v}$ de ses particules ne diverge pas ; c'est-à-dire que :

$$\vec{\nabla} \bullet \vec{v} = \sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_i \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} \right) = 0\,.$$ Donc :

$$\vec{\nabla}\rho \bullet \vec{v} = \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) = \left[\rho,\ \mathcal{H}\right] \quad \text{et} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = \left[\mathcal{H},\ \rho\right] \quad \text{c.q.f.d.}$$

<u>*Conséquences*</u> *:*

- ρ est uniforme: $\vec{\nabla}\rho = \vec{0} \ \Rightarrow\ \dfrac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \ \Leftrightarrow$ La densité des points représentatifs dans Ω est

constante$\Leftrightarrow$Le nombre des systèmes dans un état donné est constant dans le temps$\Leftrightarrow$***L'ensemble des systèmes est en équilibre statistique***. Alors :

- Equilibre statistique $\Leftrightarrow\ \left[\rho,\ \mathcal{H}\right] = 0 \quad \Leftrightarrow \rho =$ fonction des constantes du mouvement.
- Equilibre statistique $\Leftrightarrow$ Tous les états accessibles sont équiprobables.

3°) <u>Limite classique d'un mélange quantique</u> :

a- **<u>A la limite</u>** $\hbar \to 0$; la mécanique quantique est identifiée à la mécanique classique. La description d'un mélange statistique classique doit pouvoir être dérivé d'un mélange quantique. Si $A\left(\vec{r_1}, \vec{p_1}, \vec{r_2}, \vec{p_2}, ..., \vec{r_N}, \vec{p_N}\right)$est une fonction définie sur Ω, variant lentement et A est l'opérateur correspondant sur l'espace des états, obtenu en remplaçant $\vec{p_i}$ par $\dfrac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_i$; la limite classique s'exprime par : $TrA = \sum_n \langle u_n | A | u_n \rangle \xrightarrow[\hbar \to 0]{} \int A d\Gamma$.

b- **<u>Normalisation de</u>** $d\Gamma$: Soit un gaz formé de N molécules identiques dont les degrés de liberté internes sont négligés : seuls interviennent les états de mouvement de translation des molécules.

exosup.com page facebook

Lemme : *Le nombre d'états quantiques, ou complexions, dans un volume unité de l'espace des phases(aux relations d'incertitudes près) est asymptotiquement égal à :* $\frac{1}{N!h^{3N}}$ *quand ce nombre est très grand. Alors :* $\forall\, d\Gamma \subset \Omega$, $d\Gamma$ ***doit être normalisé*** *tel que :* $d\Gamma = \frac{1}{N!h^{3N}} d^3\overrightarrow{r_1} d^3\overrightarrow{p_1} ....d^3\overrightarrow{r_N} d^3\overrightarrow{p_N}$.

- Le facteur h^{-3N} s'explique par les relations d'incertitude de Heisenberg. Pour chaque d° de liberté on a : $\Delta p_i \Delta q_i \approx h$. Par conséquent, l'état de chaque molécule peut être représenté dans Ω par une cellule de volume $\approx h^3$. Si les distances intermolécules sont grandes en moyenne $(\Delta q_i \gg)$, on peut négliger le recouvrement de ces N cellules. La densité des complexions est donc $\approx \left(1/h^3\right)^N = h^{-3N}$.
- $\frac{1}{N!}$ résulte de l'indiscernabilité des molécules. Suivant le principe de Pauli, l'état quantique des N molécules doit être symétrique ou antisymétrique par rapport au groupe des permutations des N molécules entre elles. Il est symétrique pour des bosons et antisymétrique pour des fermions. Par contre en mécanique classique les molécules sont discernables, au moins par la position qu'elle occupent. A un ensemble de positions $\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{p_1}, \overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{p_2}, ..., \overrightarrow{r_N}, \overrightarrow{p_N}\right)$ il correspond $N!$ états distincts obtenus par permutations des molécules entre elles. En fait, ils correspondent tous à un même état quantique. Le volume $d\Gamma \subset \Omega$ est donc toujours trop riche en complexions d'un facteur $N!$. Plus généralement, pour l degrés de liberté, l'élément de volume: $\prod_{i=1}^{l} \left(\frac{dq_i dp_i}{h}\right)$ doit être divisé par un facteur de symétrie S. Par exemple: si le système comporte N_1 molécules de type(1) et N_2 molécules de type(2) ; $S = N_1!N_2!$.

c- **<u>Condition de validité de la mécanique classique(MC)</u>**:

''La longueur d'onde λ associée à chaque molécule doit être beaucoup plus petite que la distance moyenne d entre molécules : $\lambda \ll d$ ''.

Soit pour un gaz avec $d \simeq \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ et $\lambda \simeq \frac{h}{\sqrt{3mk_BT}}$ (λ : longueur d'onde thermique des particules), **la condition de validité** de la M.C s'exprime par : $\boxed{n = \frac{N}{V} \ll n_Q = \left(\frac{3mk_BT}{h^2}\right)^{3/2}}$

n est la concentration des molécules, n_Q est leur ''concentration quantique'' et *m* leur masse. *Il faut donc que la concentration n soit faible et la température T grande pour que la M.C soit valable.*

4°) <u>Densité réduite</u>: Comme pour la densité partielle en distribution quantique, on ne fait intervenir généralement que des observables à un corps et parfois à deux corps. On n'aura donc pas besoin de toute la densité ρ dans Ω mais seulement des densités en phase réduites à un corps $f\left(\vec{r}, \vec{p}\right)$ et à deux corps $f_2\left(\vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}'\right)$ définies par:

exosup.com page facebook

$$\begin{cases} f\left(\vec{r},\vec{p}\right)=\frac{1}{h^3}\int \rho\left(\vec{r},\vec{p},\vec{r_2},\vec{p_2},.....,\vec{r_N},\vec{p_N}\right)d\Gamma_{N-1} \\ f_2\left(\vec{r},\vec{p},\vec{r'},\vec{p'}\right)=\frac{1}{h^6}\int \rho\left(\vec{r},\vec{p},\vec{r'},\vec{p'},\vec{r_3},\vec{p_3},.....,\vec{r_N},\vec{p_N}\right)d\Gamma_{N-2} \end{cases}$$

Ces densités seront donc directement introduites dans les calculs des valeurs moyennes. Exemple : l'énergie interne U du système à N molécules identiques est :

$$U=\int f\left(\vec{r},\vec{p}\right)\left[\frac{\left(\vec{p}-e\vec{A}\right)^2}{2m}+V\left(\vec{r}\right)\right]d^3\vec{r}d^3\vec{p} \;+\; \frac{1}{2}\int f_2\left(\vec{r},\vec{p},\vec{r'},\vec{p'}\right)W\left(\left|\vec{r}-\vec{r'}\right|\right)d^3\vec{r}d^3\vec{p}d^3\vec{r'}d^3\vec{p'}\,.$$

IV- Complément : Entropie statistique

A-Information statistique

1°) <u>Introduction</u>:

La marche au hasard fournit un exemple simple introductif à la théorie de l'information. La bijection : $\begin{cases} pas\ à\ droite: & \leftrightarrow\ 1 \\ pas\ à\ gauche: & \leftrightarrow\ 0 \end{cases}$

constitue un code. Il s' agit ici d'un code binaire, c'est à dire formé seulement de deux symboles (1 , 0). Ce doublet est appelé un ''*bit*'' (binary digit).
Une suite de *n* pas est représentée dans ce code par *un mot* de n bits : 0110101001….01. C'est un message codé pouvant être transmis par les différents moyens de communication (Radio, Téléphone,…). Exemple : Un mot du langage courant est codé par l'alphabet et peut être transmis par l'impression.

2°) <u>Définition de l'information statistique</u>:

a- *Un mot de n bits permet de transmettre une quantité d'information I telle que :* $I = kLogW\left(n\right)$ où $W\left(n\right)=2^n$.

<u>b- Unités de I</u> : En théorie de l'information, on pose $k=\frac{1}{Log2}$ et $I = Log_2W\left(n\right)$.

Pour un mot de n bits : $I = Log_2 2^n = n \Rightarrow$ La quantité d'information est égale au nombre de bits du mot $\Rightarrow$ 'Le bit est donc l'unité de l'information'.

<u>c- Nature de l'information</u> : Avant d'observer la marche au hasard, il y a $W\left(n\right)=2^n$ possibilités équiprobables pour une suite de n pas. Après observation, la suite des n pas est connue (complexion). Elle est représentée par un mot unique de n bits. Ceci conduit à deux points de vue équivalents :
<u>(i) Point de vue aposteriori</u> : L'information apportée par l'observation réduit le nombre $W\left(n\right)=2^n$ de possibilités à une seule (celle qui a été observée). Cette information est la plus grande possible. L'information serait moins grande si on n'observait que le nombre de pas à droite. D'une manière générale si W' est le nombre de possibilité qui restent après transmission du message codé, la quantité d'information transmise est : $I = Log_2\frac{W}{W'}$
<u>(ii)Point de vue apriori</u> : Avant l'observation des n pas, il y a $W\left(n\right)=2^n$ possibilités équiprobables. On ignore complètement quelle sera la complexion observée. La quantité I

exosup.com page facebook

mesure ce **manque d'information**. Ce point de vue rejoint celui de l'entropie. C'est lui qui prévaut en physique statistique.

d- **Désordre statistique** :

Le désordre statistique traduit l'existence de plusieurs possibilités pour un événement donné. Le désordre croit avec le nombre de possibilités. *L'information statistique est donc une mesure quantitative du désordre.*

e- **Généralisation: Théorème de Shannon** :

Si les W possibilités ont des probabilités $p_1,\ p_1,...,\ p_W$, alors: $I(p_1,\ p_1,...,\ p_W)=-k\sum_{i=1}^{W}p_i Logp_i$.

Si W possibilités sont équiprobables $\Rightarrow$ $I(p_1,\ p_1,......,\ p_W) = I\left(\frac{1}{W},\ \frac{1}{W},......,\ \frac{1}{W}\right)$

f- Propriétés de I

i) Lemme : Si $\{q_i\}$ et $\{p_i\}$, $i\in\{1,....,n\}$, sont deux suites de nombres réels (>0) telles que : $\sum_i q_i = \sum_i p_i$ alors : $\sum_i p_i Logq_i \leq \sum_i p_i Logp_i$.

Démonstration : il suffit d'utiliser $\forall x$; $Logx \leq x-1$.

ii) I est maximum quand toutes les possibilités sont équiprobables.

iii) $I\geq 0$; sauf s'il y a une seule possibilité seulement, alors : $I = 0$.

iv) I croit avec W croissant (I croit avec la longueur du message).

v) Les évènements impossibles (p_i = 0) ne contribuent pas à l'information I : $I(p_i, p_2,...., p_W, 0, 0,....) = I(p_i, p_2,...., p_W)$

vi) I est symétrique .

vii) Additivité séquentielle : Soient A et B deux séquences telles que :

$A=\{p_i, p_2,...., p_V\}\rightarrow q_A=\sum_{i=1}^{V}p_i$ et $B=\{p_{V+1}, p_{V+2},...., p_w\}\rightarrow q_B=\sum_{i=V+1}^{W}p_i$ alors :

$$I(p_i, p_2,..., p_V, p_V,..., p_W)=I(q_A,q_B)+q_A\, I\left(\frac{p_1}{q_A},........,\frac{p_V}{q_A}\right)+q_B\, I\left(\frac{p_{V+1}}{q_B},........,\frac{p_W}{q_B}\right).$$

Les informations successives s'ajoutent.

$$\frac{I}{k}=-\sum_i p_i Logp_i = -q_A\sum_1^V\frac{p_i}{q_A}Log\frac{p_i}{q_A}-\sum_1^V p_i Logq_A - q_B\sum_{V+1}^{W}\frac{p_i}{q_B}Log\frac{p_i}{q_B}-\sum_{V+1}^{W}p_i Logq_B .$$

viii) Corrélations (sous additivité) : $(x_i)_1^m$ et $(y_j)_1^n$ m et n possibilités. Chaque expérience réalise un couple (x_i, y_j) avec une probabilité p_{ij} .

- x_i seuls sont réalisés avec une probabilité : $p_i = \sum_j p_{ij}\rightarrow I_x=-k\sum_i p_i Logp_i$.
- Les y_j seuls sont réalisés avec : $p_j = \sum_i p_{ij}\rightarrow I_y=-k\sum_j p_j Logp_j$.
- La somme des deux informations s'écrit : $I_x + I_y = -k\sum_{ij}p_{ij}Logp_i p_j$.
- Aux *mn* possibilités (x_i, y_j) $\rightarrow$ l'information : $I_{xy}=-k\sum_{ij}p_{ij}Logp_{ij}$.

Or d'après le lemme $\Rightarrow I_{xy}<I_x+I_y$.

- Conclusions :
  1- Les corrélations entre x_i et y_j diminuent l'information.
  2- $I_{xy}=I_x+I_y$ si x_i et y_j sont indépendants , alors $p_{ij}=p_i p_j$.

exosup.com page facebook

3- Si la corrélation est complète, c.a.d si les x_i sont toujours liés à y_j avec $m = n$, $p_{ij} = p_i \delta_{ij} \Rightarrow I_{xy} = I_x$, l'information sur une seule suite $(x_i)_1^m$ de possibilités suffit.

ix) Mélange (concavité): Soit une urne contenant n boules rouges, l'information concernant la couleur des boules est nulle. De même pour une autre urne contenant n boules bleues, l'information concernant la couleur des boules est nulle. Mélangeons les deux urnes $\Rightarrow I = kLog2$, pour une boule tirée, puisque les deux couleurs sont équiprobables. Le mélange des deux urnes a donc augmenté l'information manquante.

Généralisation : Soit une urne contenant n_1 boules dont p_1 rouges et ($n_1 - p_1$) bleues, les probabilités de tirage : $p_R = \frac{p_1}{n_1}$ et $p_B = \frac{n_1 - p_1}{n_1}$. Pour une deuxième urne de n_2 boules dont p_2 rouges et ($n_2 - p_2$) bleues: $q_R = \frac{p_2}{n_2}$; $q_B = \frac{n_2 - p_2}{n_2}$. Pour le mélange des 2 urnes on a:

$r_R = \lambda_1 p_R + \lambda_2 q_R$ et $r_B = \lambda_1 p_B + \lambda_2 q_B$ avec : $\lambda_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2}$; $i = 1, 2$; $\sum_{i=1}^{2} \lambda_i = 1$. L'information statistique résultant du mélange des 2 urnes vérifie l'inégalité : $I(r_R, r_B) > \lambda_1 I(p_R, p_B) + \lambda_2 I(q_R, q_B)$.

B- Entropie statistique d'un mélange statistique quantique

1°) Définition : i) *Pour tout système physique, on définit une entropie, identique à l'information statistique sur ce système.*

Remarque : Du fait de la perturbation introduite lors des mesures précisant un état quantique (microétat) du système, le point de vue a posteriori de l'information apportée par ces mesures est donc de peu d'intérêt. On lui préfère le point de vue apriori, selon lequel l'entropie, ou information statistique, mesure l'information manquante sur le système.

ii) *Soit un macroétat représenté par* ρ *diagonal sur* $\{|i\rangle\}$: $\rho = \sum_i |i\rangle p_i \langle i|$. *L'entropie statistique* $S(\rho)$ *ou quantité d'information manquante est:*

$$\boxed{S(\rho) = -k\sum_i p_i Logp_i = -k\,Tr(\rho Log\rho)}$$ Von-Neumann (1927).

Dém. : $\langle n|\rho|n\rangle = \rho_{nn} = \sum_i \langle n|i\rangle p_i \langle i|n\rangle = p_n \Rightarrow S(\rho) = -k\sum_i \rho_{ii} Log\rho_{ii} = -k\,Tr(\rho Log\rho)$.

Remarques:

- $S(\rho) \Rightarrow$ l'entropie mesure le d° de mélange statistique ou encore le désordre de la préparation incomplète du système physique. Mais $S(\rho)$ ne mesure pas le désordre dû à l'indéterminisme quantique (une grandeur peut prendre plusieurs valeurs dans un état pur) puisque $S(\rho) = 0$ pour un état pur ($Logp_i = 0$ pour $p_i = 1$).
- $S(\rho)$ n'est pas une grandeur mesurable expérimentalement (observable). Il n'est pas représentée par un opérateur hermétique.
- La définition de $S(\rho)$ s'étend aussi pour $n \to \infty$, ou pour $\Sigma \to \int$.

2°) Propriétés de $S(\rho)$:

- $S(\rho) < -k\,Tr(\rho Log\rho')$ ρ et ρ' deux opérateurs densités.

exosup.com page facebook

- S est maxima si tous les états propres $|i\rangle$ sont équiprobables.
- $S(\rho)\geq 0$. (S = 0 pour un état pur)
- $S(\rho)$ est invariante pour toute transformation unitaire sur ρ : $\rho' = U\rho U^{-1}$ telle que : $UU^{-1}=1$. L'entropie ne dépend pas de la base
- Sous-additivité : (1) et (2) parties d'un système telles que $\rho_i = Tr_j \rho$, alors : $\boxed{S(\rho)\leq S(\rho_1)+S(\rho_2)}$; la corrélation entre (1) et (2) diminue le désordre. Si (1) et (2) sont indépendantes $\Rightarrow S(\rho)=S(\rho_1)+S(\rho_2)$, on a alors additivité.
- Concavité : Soient ρ_1 et ρ_2 deux opérateurs densités du même système, alors : $\boxed{S(\lambda_1\rho_1+\lambda_2\rho_2)\geq \lambda_1 S(\rho_1)+\lambda_2 S(\rho_2)}$ avec $\lambda_{1,2}\geq 0$; $\lambda_1+\lambda_2=1$. Elle exprime que la superposition incohérente de 2 mélanges statistiques se traduit en général par une perte supplémentaire d'information.
  Exemple : 2 états purs $\Rightarrow S(\rho_1)=S(\rho_2)=0$. Alors que la superposition $\Rightarrow \rho=\lambda_1\rho_1+\lambda_2\rho_2 \Rightarrow S(\rho)>0$. Il y a égalité si $\rho_1=\rho_2$ *et* $\lambda_{1,2}>0$
- L'additivité séquentielle reste construite dans le temps.

C- Entropie statistique d'un mélange statistique classique

1°) <u>Définition</u> : $S_{cl}(\rho) = -k\int \rho Log\,\rho\, d\Gamma$, *si* ρ *représente bien un opérateur densité et si* $d\Gamma$ *comporte* $\frac{1}{N!h^{3N}}$ *complexions.*

2°) <u>Propriétés</u> *:* S_{cl} a les mêmes propriétés que S en mécanique quantique, sauf une seule: S_{cl} ***n'est pas bornée inférieurement.***

Considérons une particule se déplaçant sur Ox. Supposons que sa position $x\in[x, x+\Delta x]$ et son impulsion $p\in[p, p+\Delta p]$. La densité: $\rho=\frac{h}{\Delta p\Delta x}$ (car : $\rho\Delta\Gamma=1=\rho\frac{\Delta p\Delta x}{h}$) et

$$S_{cl}=-k\rho Log\,\rho\Delta\Gamma=\left(-k\frac{h}{\Delta p\Delta x}\,Log\frac{h}{\Delta p\Delta x}\right)\frac{\Delta p\Delta x}{h} \quad\Leftrightarrow\quad S_{cl}=-kLog\frac{h}{\Delta p\Delta x}.$$

Si $\Delta p\Delta x<h \;\Leftrightarrow\; S_{cl}<0$ *. Mais* ρ *est alors en contradiction avec la relation d'incertitude de Heisenberg.* Cet exemple montre que toutes les densités de probabilité ne sont pas observées dans
la nature ; car certaines violent le principes de la mécanique quantique. Ces dernières correspondent à S pouvant être négative.

Remarque : S_{cl} n'est définie qu'à une constante additive $(-k\log h)$ près.

exosup.com page facebook

Chapitre 3 :
DISTRIBUTION STATISTIQUE A L'EQUILIBRE THERMIQUE

-I- Choix de l'opérateur densité

1°) Rappel :

- L'information sur un système macroscopique Σ est incomplète : il y a un grand nombre de complexions (microétats) possibles. Ce nombre de complexions est limité par l'information partielle dont on dispose (qui peut être, par exemple l'énergie du système, le volume V, le nombre de particules, …).
- Un ensemble statistique est formé de N exemplaires semblables de ce système. Ces N exemplaires sont répartis aléatoirement sur les complexions possibles avec une certaine loi de probabilité.
- Le macroétat du système est alors un mélange statistique de complexions possibles affectées d'un poids statistique égal à la probabilité. Ce mélange statistique est décrit par l'opérateur densité ρ permettant le calcul des valeurs moyennes (statistique et quantique) de toute grandeur du système. Il suffit pour cela de déterminer la loi de probabilité.
- Pour un système isolé à l'équilibre thermique, cette loi est fournie par le ***principe d'équiprobabilité***.

2°) Principe d'équiprobabilité :

'' Toutes les complexions possibles d'un système isolé à l'équilibre thermique sont équiprobables''.

Ainsi si W est le nombre de complexions possibles, la probabilité d'une complexion est: W^{-1}

3°) Définitions :

a- *L'équilibre thermique d'un système isolé est un macroétat tel que toutes les grandeurs macroscopiques caractérisant ce système restent constantes dans le temps.*

b- Tout système isolé évolue vers un état d'équilibre thermique avec une constante de temps appelée : ***temps de relaxation,*** *et ceci quelques soient les conditions initiales (sauf très rares exceptions).*

c- Un système isolé à l'équilibre thermique n'évolue plus macroscopiquement. Cet équilibre thermique est un ***macroétat stationnaire****.*

Remarque : Cet équilibre macroscopique n'exclue pas l'évolution du microétat où se trouve le système à un instant t. Bien plus, à l'échelle microscopique, le microétat va évoluer de façon aléatoire à cause des interactions entre les différents constituants du système et aussi à cause des petites perturbations dues à l'action du milieu extérieur (ME), si le système n'est pas très exactement isolé.

4°) Hypothèse érgodique :

Le comportement stationnaire à l'échelle macroscopique et fluctuant à l'échelle microscopique est précisé par l'hypothèse érgodique constituée de trois conditions :

i) le caractère aléatoire de l'évolution du microétat ;

ii) la loi de probabilité apriori et,

iii) la propriété de la moyenne temporelle de toute grandeur A(t) du système :

exosup.com page facebook

$$\boxed{\overline{A} = \lim_{\Delta t \to \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_{t}^{t+\Delta t} A(t)\, dt}\,.$$

A(t) est un signal aléatoire dû aux fluctuations microscopiques ; sa valeur moyenne temporelle (valeur moyenne dans le temps) est définie par: $\lim_{\Delta t \to \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_{t}^{t+\Delta t} A(t)\, dt$.

La résolution des appareils de mesure étant faible (finie), toute mesure de la grandeur A(t) est une moyenne temporelle : $\lim_{\Delta t \to \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_{t}^{t+\Delta t} A(t)\, dt$ sur un intervalle Δt grand devant la durée des fluctuations de A(t) . Celles-ci se compensent mutuellement et la moyenne temporelle ci-dessus est constante et est égale à la moyenne statistique $\overline{A}$ de A(t).

Remarques:

i) La résolution finie des appareils de mesure $\Rightarrow$ même si le système contient un petit nombre de constituants, la mesure de A(t) doit être égale à $\overline{A}$; bien que les fluctuations deviennent importantes à cette limite !

ii) Dans le cas d'un système physique interagissant avec un ME, le principe d'équiprobabilité est appliqué au système global $\Sigma \cup (ME)$ supposé en équilibre thermique.

La méthode statistique $\Rightarrow$ trois cas selon l'information dont on dispose $\Rightarrow$ 3 distributions : microcanonique, canoniques et grand canonique.

-II- Distribution microcanonique

1°) Définition de l'ensemble microcanonique

En pratique un système physique ne peut pas être exactement isolé.

a-Définition : Un système microcanonique est un système presque isolé, c'est à dire que les variations de son énergie E restent faibles et ne produisent aucun effet cumulatif d'échange d'énergie. On suppose alors que E appartienne à un petit intervalle: $U \le E \le U + \Delta U$ *, avec* $\Delta U \ll U$ *.*

b- Opérateur densité microcanonique :

L'espace des kets possibles (espace de Hilbert) est réduit au sous espace engendré par les vecteurs propres $|c\rangle$ de $\mathcal{H}$ de valeurs propres qui doivent être comprises entre U et $U + \Delta U$.

Si la dimension de ce sous espace est finie et égale à W , le principe d'équiprobabilité donne l'opérateur densité :

$$\rho = \begin{cases} \sum_{c=1}^{W} |c\rangle \frac{1}{W} \langle c| = \frac{1}{W} = cste, & si\ \ U < E < U + \Delta U \\ 0 \quad , & ailleurs. \end{cases}$$

2°) Entropie microcanonique :

a- Définition : L'entropie microcanonique S_m *est définie par :* $S_m = k Log\, W$

b-Propriétés :

i) L'entropie S_m est maxima par rapport à toutes les autres distributions (voir propriétés de $S(\rho)$ précédentes).

ii) Pour un système presque isolé, l'entropie est maxima à l'équilibre thermique.

exosup.com page facebook

Remarque : Cette propriété peut être prise pour un principe : **Le principe de désordre maximum**. La deuxième propriété de $S(\rho)$ précédente permis de déduire que toutes les complexions possibles sont équiprobables. ***Les principes de désordre maximum et d'équiprobabilité sont donc équivalents***.

III- Distribution canonique

1°) Ensemble canonique :

Supposons que le système Σ, d'énergie E, interagisse en échangeant de l'énergie avec un autre système $\mathcal{C}$, d'énergie E_C et ayant un nombre de degrés de liberté beaucoup plus grand. $\mathcal{C}$ est appelé thermostat. Σ et $\mathcal{C}$ peuvent en particulier être de même nature. Σ sera une partie d'un grand échantillon. $E_C \gg E$: l'énergie est grosso-modo proportionnelle au nombre de degrés de liberté. $\mathcal{C}$ joue le rôle de réservoir d'énergie inépuisable pour $\Sigma \Rightarrow$ l'énergie E peut donc prendre n'importe quelle valeur.

Soit le système global $\Sigma \cup \mathcal{C}$ comme étant isolé (si ce n'est pas le cas, on peut toujours élargir le thermostat pour qu'il en soit ainsi, en incluant s'il le faut tout l'univers).
Les complexions possibles $|c\rangle$ de Σ et $|c_c\rangle$ de $\mathcal{C}$ sont tous les états propres de leurs hamiltoniens $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}_c$, dans lesquels leur interaction mutuelle est négligeable, quelques soient les valeurs propres E et E_C soumises à la condition de conservation de l'énergie : $E_{totale} = E + E_C$.

2°) Loi de probabilité :

Les complexions possibles du système global sont : $|c\rangle|c_c\rangle$. Elles sont équiprobables (selon le principe d'équiprobabilité). Cherchons $P(c)$ d'une complexion de Σ, état propre de $\mathcal{H}$ de valeur propre E. $P(c)$ est proportionnelle au nombre de complexions $|c_c\rangle$ du thermostat qu'on peut associer à $|c\rangle$ pour former une complexion $|c\rangle|c_c\rangle$ du système global d'énergie totale : $E_{totale} = E + E_C$. Si $W_C(E_C)$ est le nombre de complexions de $\mathcal{C}$ pour E_C, alors : $P(c) \propto W_C(E_C = E_{totale} - E)$. Considérons que le thermostat est presque isolé, on a : $S_C(E_C) = kLogW_C(E_C) = kLogW_C(E_C = E_{totale} - E)$ et $P(c) \propto e^{\frac{1}{k}S_C(E_{totale} - E)}$. L'hypothèse : $E_C \gg E$, c'est à dire : $E \ll E_{totale}$ conduit à : $P(c) \propto e^{-\beta E}$ avec $\beta = \frac{1}{k}\frac{\partial S_C}{\partial E_C}$. La loi de probabilité canonique : $\boxed{P(c) = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta E}}$, où $\boxed{Z(\beta) = \sum_c e^{-\beta E}}$ est la fonction de partition.

3°) Opérateur densité :

Sur la base $\{|c\rangle\}$ de vecteurs propres de $\mathcal{H}$, l'opérateur densité est diagonal; il s'écrit :

$$\boxed{\rho = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta\mathcal{H}}} \quad \text{avec} \quad \boxed{Z(\beta) = Tr\left(e^{-\beta\mathcal{H}}\right)}$$

Remarque : Les valeurs propres de $\mathcal{H}$ peuvent être dégénérées. Dans ce cas, il y a plusieurs complexions pour une même énergie. Celles-ci sont équiprobables.

exosup.com page facebook

4°) <u>Distribution en énergie</u>

Lorsque Σ a lui même un très grand nombre de degrés de liberté (i.e de constituants) ;

la densité de ses niveaux d'énergie: $\boxed{\varnothing(E)=\frac{dW}{dE}}$ est très grande.

La probabilité d'observer une énergie E peut être considérée comme continue. La densité de probabilité est : $P(E)dE=\varnothing(E)P(c)dE$ où $P(c)$ est la probabilité d'une complexion d'énergie E. La densité $P(E)$ présente un maximum très aigu, avec une dispersion très faible, à l'énergie la plus probable qui diffère très peu de $\overline{E}$ (voir marche au hasard). L'énergie la plus probable est obtenue en maximisant :

$P(E)dE \propto \exp\frac{1}{k}\left[S_C\left(E_{totale}-E\right)+S\left(E\right)\right]$, c.a.d, en résolvant : $\frac{\partial}{\partial E}\left[S_C\left(E_{totale}-E\right)+S\left(E\right)\right]=0$

soit : $\frac{\partial S}{\partial E}=\left.\frac{\partial S_C}{\partial E_C}\right|_{E_C=E_{totale}-E}$. S et S_C : entropies de Σ et $\mathscr{C}$ considérés comme s'ils étaient isolés. Cette dernière égalité exprime l'équilibre entre Σ et $\mathscr{C}$ que l'on peut encore exprimer par : $\beta_\Sigma=\beta_C$ où $\beta_\Sigma=\frac{1}{k}\frac{\partial S}{\partial E}$ et $\beta_C=\left.\frac{1}{k}\frac{\partial S_C}{\partial E_C}\right|_{E_C=E_{totale}-E}$.

5°) <u>Valeurs moyennes</u> :

$$\overline{E}=\sum_c EP(c)=\frac{1}{Z}\sum_c Ee^{-\beta E}=-\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}\Leftrightarrow \boxed{\overline{E}=-\frac{\partial LogZ(\beta)}{\partial\beta}}$$

- L'écart quadratique moyen (écart type) entre l'énergie et sa moyenne :

$$\sigma^2(E)=\overline{E^2}-\overline{E}^2=\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}\right)\Leftrightarrow \boxed{\sigma^2(E)=-\frac{\partial\overline{E}}{\partial\beta}} \ .$$

- La relation liant la chaleur spécifique C_V aux fluctuations de l'énergie $\sigma^2(E)$:

$C_V=\frac{\partial E}{\partial T}$, or $\beta=\frac{1}{kT}\Rightarrow d\beta=-\frac{1}{kT^2}dT$; donc : $C_V=-\frac{1}{kT^2}\frac{\partial E}{\partial\beta}$.

Par conséquent : $\sigma^2(E)=\overline{E^2}-\overline{E}^2=kT^2C_V$.

- Entropie en distribution canonique : $S_C=-k\,Tr(\rho Log\rho)$ avec : $\rho=\frac{1}{Z(\beta)}e^{-\beta\mathscr{H}}$

$\Rightarrow$ $S_C=-k\,Tr\left[\rho\left(LogZ+\beta\mathscr{H}\right)\right]$. Soit : $\boxed{S_C=k\,LogZ+k\beta U}$, où : $U=\overline{E}$.

<u>Propriété</u> : Parmi toutes les distributions, correspondant à la même énergie moyenne U (ou à une énergie moyenne inférieure), la distribution canonique est celle qui a la plus grande entropie.

<u>Remarques</u> :
i) Cette propriété généralise la propriété analogue pour la distribution micro canonique : Le thermostat fixe l'énergie moyenne U de Σ (à travers β). Compte tenu de cette contrainte, la distribution qui s'établit à l'équilibre thermique est celle d'entropie maximum.
ii) Réciproquement, le principe de désordre maximum à l'équilibre, compte tenu des contraintes, permet de retrouver la distribution canonique.
iii)L'entropie $S(\rho)$ peut être considérée aussi comme fonction $S(U)$ de l'énergie moyenne.

La concavité de l'entropie $S(\rho)$ implique : $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\leq 0$.

exosup.com page facebook

6°) Ensemble canonique généralisé:

a-Définition : Le système Σ échange maintenant avec son complémentaire $\mathcal{C}$ de l'énergie et du volume. Les conditions de contraintes s'expriment dans ce cas par:

$$\begin{array}{lll} \Sigma & \mathcal{C} \rightarrow & \Sigma\cup\mathcal{C} \\ |\tilde{c}\rangle & |\tilde{c}_c\rangle & |\tilde{c}\rangle|\tilde{c}_c\rangle \\ \widetilde{\mathcal{H}} & \widetilde{\mathcal{H}}_C & \widetilde{\mathcal{H}}_{tol} \\ \tilde{E} & \tilde{E}_C & \tilde{E}_{tot} = \tilde{E} + \tilde{E}_C \\ \tilde{V} & \tilde{V}_C & \tilde{V}_{tot} = \tilde{V} + \tilde{V}_C \end{array}$$

b- La loi de probabilité :

Suivant la même démarche que pour un ensemble canonique, on a :

$P(c) = \dfrac{W_C\left(\tilde{E}_{totale} - \tilde{E}, \tilde{V}_{totale} - \tilde{V}\right)}{W\left(\tilde{E}_{totale}, \tilde{V}_{totale}\right)} \propto e^{\frac{1}{k}S_m\left(\tilde{E}_{totale} - \tilde{E}, \tilde{V}_{totale} - \tilde{V}\right)}$. Or : $\widetilde{\mathcal{H}} \rightarrow \tilde{E} = E + pV$, donc :

$$\tilde{E}_{totale} - \tilde{E} = E_{totale} - E,\quad \tilde{V}_{totale} - \tilde{V} = V_{total} - V \Rightarrow S_m\left(\tilde{E}_{totale} - \tilde{E}, \tilde{V}_{totale} - \tilde{V}\right) = S_m\left(E_{totale} - E, V_{total} - V\right)$$

$$S_m\left(\tilde{E}_{totale} - \tilde{E}, \tilde{V}_{totale} - \tilde{V}\right) = S_m\left(E_{totale}, V_{totale}\right) - E\left(\frac{\partial S_m}{\partial E}\right)_{V_{totale}, E_{totale}} - V\left(\frac{\partial S_m}{\partial V}\right)_{V_{totale}, E_{totale}} = S_m\left(E_{totale}, V_{totale}\right) - \frac{E}{T} - \frac{pV}{T}$$

avec : $\beta_m = \dfrac{1}{kT_m} = \dfrac{1}{k}\dfrac{\partial S_m}{\partial E}$ et $\beta_m p_m = \dfrac{1}{k}\left(\dfrac{\partial S_m}{\partial V}\right)_{V_{totale}, E_{totale}}$.

A la limite thermodynamique (que nous verrons dans la suite), il y a équivalence entre grandeurs micocanoniques et grandeurs canoniques. Donc :

$$S_m\left(E_{totale} - E, V_{total} - V\right) = S\left(E_{totale} - E, V_{total} - V\right) = S\left(E_{totale}, V_{totale}\right) - \frac{E}{T} - \frac{pV}{T}.$$

Soit alors : $P(c) = \dfrac{1}{W\left(E_{totale}, V_{totale}\right)} e^{\frac{1}{k}S_C\left(E_{totale}, V_{totale}\right)} e^{-\beta\left[E(V) + pV\right]}$.

Donc, la loi de distribution canonique généralisée est : $\boxed{P(c) = \dfrac{1}{\tilde{Z}(T, p)} e^{-\beta\left[E(V) + pV\right]}}$.

Or : $\int_0^\infty dV \sum_c P(c) = 1 \Leftrightarrow \boxed{\tilde{Z}(T, p) = \int_0^\infty dV \sum_c e^{-\beta\left[E(V) + pV\right]}}$

définissant la **fonction de partition canonique généralisée**.

b- Opérateur densité: $\boxed{\tilde{\rho} = \dfrac{1}{\tilde{Z}(T, p)} e^{-\beta\widetilde{\mathcal{H}}}}$ où : $\boxed{\tilde{Z} = \int_0^\infty dV\ Tr(e^{-\beta\widetilde{\mathcal{H}}})}$.

IV- Distribution grand-canonique

1°) Ensemble grand-canonique :

Supposons que Σ et $\mathcal{C}$ interagissent en échangeant de l'énergie et de la matière : c'est à dire que E et n (nombre de constituants) de Σ ne sont pas fixes. Seules $\bar{E}$ et $\bar{n}$ sont constantes. Mêmes hypothèses sur $\Sigma\cup\mathcal{C} \Rightarrow$ $\begin{cases} E_{totale} = E + E_C \quad ; \quad E \ll E_C \\ n_{totale} = n + n_C \quad ; \quad n \ll n_C \end{cases}$

exosup.com page facebook

n étant variable, l'espace de Hilbert des états de Σ est obtenu en faisant la somme directe $\oplus$ des espaces E_n pour un nombre n donné de constituants : $E_1 \oplus E_2 \oplus ... \oplus E_n \oplus ... = E$.
E est ***l'espace de Fock***. Les opérateurs agissant sur cet espace sont : $\mathcal{H}$, ρ et aussi l'opérateur N : opérateur nombre de particules, dont les états propres sont les états à n particules $(n \in N)$ tels que : $[N, \mathcal{H}] = 0$.

2°) <u>Loi de probabilité</u> :

$P(c)$ où $|c\rangle$ est une complexion d'énergie E et de n particules est donnée par le principe d'équiprobabilité. Donc : $P(c) \propto W_C(E_{totale} - E, n_{totale} - n)$.

L'hypothèse : $E \ll E_{totale}$ et $n \ll n_{total}$ conduit à :

$$P(c) \propto e^{\alpha n - \beta E} \qquad \text{avec} \qquad \beta = \frac{1}{k}\frac{\partial S_C}{\partial E_C} \qquad \text{et} \qquad \alpha = -\frac{1}{k}\frac{\partial S_C}{\partial n_C}$$

La loi de probabilité grand-canonique est par conséquent: $\boxed{P(c) = \frac{1}{Z_G(\alpha,\beta)} e^{\alpha n - \beta E}}$, où :

$\boxed{Z_G(\alpha,\beta) = \sum_c e^{\alpha n - \beta E}}$ est la grande fonction de partition.

3°) <u>Opérateur densité</u> : Sur la base $\{|c\rangle\}$ de vecteurs propres de $\mathcal{H}$, la matrice densité est diagonale : $\boxed{\rho = \frac{1}{Z_G(\alpha,\beta)} e^{\alpha N - \beta\mathcal{H}}}$ avec : $Z_G(\alpha,\beta) = Tr\left(e^{\alpha N - \beta\mathcal{H}}\right) = \sum_n e^{\alpha n} Tr\left(e^{-\beta\mathcal{H}_n}\right)$

$\Leftrightarrow \boxed{Z_G(\alpha,\beta) = \sum_n e^{\alpha n} Z_{cn}}$ où $\mathcal{H}_n$ est le hamiltonien partiel pour n particules et Z_{cn} est la fonction de partition canonique correspondant à n particules. $Z_G(\alpha,\beta)$ est la transformée de Laplace de $Z_{cn}(\beta)$.

4°) <u>Valeurs moyennes</u> : $\boxed{\overline{E} = -\frac{\partial Log Z_G(\alpha,\beta)}{\partial\beta}}$ et $\boxed{\overline{n} = \frac{\partial Log Z_G(\alpha,\beta)}{\partial\alpha}}$.

- Le rapport : $\alpha/\beta = \mu$ ($\approx E_F$ est l'énergie de Fermi pour les métaux et semi conducteurs).
- Entropie en distribution grand-canonique : $\frac{1}{k} S(\overline{E},\overline{n}) = Log\, Z_G(\alpha,\beta) + \beta\overline{E} - \alpha\overline{n}$.

Il suffit pour démontrer cette expression de considérer $S(\rho) = -k\, Tr(\rho Log\rho)$ avec : $\rho = \frac{1}{Z_G(\alpha,\beta)} e^{\alpha N - \beta\mathcal{H}}$. On en déduit : $\alpha = -\frac{1}{k}\frac{\partial S(\overline{E},\overline{n})}{\partial\overline{n}}$ et $\beta = \frac{1}{k}\frac{\partial S(\overline{E},\overline{n})}{\partial\overline{E}}$.

<u>Remarque</u> : Ces relations montrent que l'équilibre thermique étudié par la distribution grand- canonique peut être décrit par (i)soit la grande fonction de partition $Z_G(\alpha,\beta)$, soit l'entropie $S(\overline{E},\overline{n})$.

V- Distribution d'équilibre en mécanique statistique classique

1°) <u>Ensemble microcanonique ou ensemble (N, V, E)</u>

exosup.com page facebook

a- *Définition :*

L'ensemble microcanonique est défini par une densité de probabilité uniforme dans le volume de l'espace des phases Ω limité par les surfaces E et $E+\delta E$:

$$\rho_m = \begin{cases} c & si \quad E < \mathcal{H}(q,p) < E+\delta E \\ 0 & ailleurs \end{cases}$$

Pour le cas simple de système à N particules identiques enfermées dans un volume V, le triplet (N, V, E) est appelé : paramètres fixes ou variables indépendantes de l'ensemble microcanonique. Ce sont celles-ci que l'on peut contrôler de l'extérieur.

b- La constante c : $\int \rho_m(q,p)\,d\Gamma$ est un nombre sans dimensions (nombre de microétats dans Ω). $d\Gamma = \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r_i}\, d^3\vec{p_i}$ est un élément de volume de Ω tel que : $\int d\Gamma$ = nombre de points représentatifs du système à N particules (ou constituants) = nombre de microétats classiques à N particules $= N!h^{3N}$, où h^3 est le volume d'une cellule de Ω contenant un point et $N!$ est le nombre de permutations de ces N particules. Par conséquent :

$$\int \rho_m d\Gamma = c\int d\Gamma = 1 \Leftrightarrow c = \frac{1}{N!h^{3N}}.$$

Ainsi la constante c est définie comme étant le nombre de microétats par unité de volume dans l'espace des phases Ω.

Remarque : $d\Gamma = \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r_i}\, d^3\vec{p_i} \Rightarrow [d\Gamma] = \left(m.\frac{Kg.m}{s}\right)^{3N} = (Js)^{3N} \Rightarrow [c] = (Js)^{-3N} = (action)^{-3N}$.

c- La fonction de partition microcanonique Z_m :

$$\boxed{Z_m(E,N,V) = \int \rho_m(q,p)\,d\Gamma = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{(E,\delta E)} \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r_i}\, d^3\vec{p_i}}$$

$Z_m(E,N,V) =$ le nombre de microétats classiques.

La notation symbolique $(E, \delta E)$ indique que le domaine d'intégration est la ''peau'' :

$$E < \mathcal{H}(q,p) < E+\delta E.$$

d- Le potentiel thermodynamique microcanonique S_m :

Théorème : A chaque fonction de partition, on associe un potentiel thermodynamique (appelé ainsi parce qu'on peut en déduire toutes les autres grandeurs physiques). La fonction de partition microcanonique Z_m a pour potentiel thermodynamique l'entropie microcanonique (en fait c'est la negentropie $-S_m$ qui est le potentiel thermodynamique) telle que :

$$\boxed{S_m(E,N,V) = k\,Log Z_m(E,N,V)}$$

où k est la constante de Boltzmann.

Propriété : Les dérivées de S_m par rapport aux trois axes principaux définissent :

i)la température inverse β_m : $\beta_m = \frac{1}{kT_m} = \frac{1}{k}\frac{\partial S_m(E,N,V)}{\partial E}$

ii)la pression p_m : $\beta_m(E,N,V)\,p_m(E,N,V) = \frac{1}{k}\frac{\partial S_m(E,N,V)}{\partial V}$

exosup.com page facebook

iii)le potentiel chimique μ_m : $\beta_m(E,N,V)\mu_m(E,N,V) = \frac{1}{k}\frac{\partial S_m(E,N,V)}{\partial N}$.

2°) <u>Ensemble canonique ou ensemble</u> (N,V,T) :

L'énergie E de l'ensemble canonique fluctue autour d'une valeur moyenne $\overline{E}$ dont la valeur est déterminée par la température T du thermostat, qui sera aussi la température du système $\Rightarrow$ Dans l'ensemble canonique il y a un nouveau paramètre indépendant T (sans indice) qui remplace E $\Rightarrow$ Le triplet de variables indépendantes est donc : (N,V,T) .

<u>Remarque</u> : On montre que pour des systèmes macroscopiques T_m coïncide avec T.

a- *<u>Définition</u> : L'ensemble canonique est défini par :*

$$\begin{cases} \rho_C(q,p,t) = \frac{1}{Z_C} e^{-\beta\mathcal{H}(q,p,t)} \\ Z_C(N,V,T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta\mathcal{H}(q,p,t)} d^3\overrightarrow{r_1}.....d^3\overrightarrow{r_N}\, d^3\overrightarrow{p_1}.....d^3\overrightarrow{p_N} \end{cases}$$

b- <u>Le potentiel thermodynamique canonique</u> est l'énergie libre (canonique) F_C définie par: $\boxed{F_C(N,V,T) = -kTLogZ_C(N,V,T)}$.

Ses dérivées par rapport aux trois axes principaux définissent :

i) l'entropie canonique: $S_C(N,V,T) = -\frac{\partial F_C(N,V,T)}{\partial T}$

ii) la pression canonique : $p_C(N,V,T) = -\frac{\partial F_C(N,V,T)}{\partial V}$

iii) le potentiel chimique : $\mu_C(N,V,T) = +\frac{\partial F_C(N,V,T)}{\partial N}$.

Un changement simultané de N,V,T donne une variation de l'énergie libre de Helmholtz F_C :
$dF_C = \frac{\partial F_C}{\partial T}dT + \frac{\partial F_C}{\partial V}dV + \frac{\partial F_C}{\partial N}dN = -S_C dT - p_C dV + \mu_C dN$ qui est une relation connue en thermodynamique.

c- **<u>Ensemble canonique généralisé ou ensemble</u> (N, p, T)**

Il correspond à une distribution canonique généralisée ou distribution ''T - p''.
Supposons que le système Σ échange avec son complémentaire C de l'énergie et du volume : C est donc son réservoir qui lui impose sa température T (thermostat) et sa pression p, constituant par conséquent les deux variables extérieures imposées à Σ.

<u>i-</u> *<u>Définition</u> : L'ensemble canonique généralisé est défini par :*

$$\begin{cases} \widetilde{\rho}_C(q,p,t) = \frac{1}{\widetilde{Z}_C} e^{-\beta\widetilde{\mathcal{H}}(q,p,t)} \\ \widetilde{Z}_C(N,V,T) = \int_0^\infty dV \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta\widetilde{\mathcal{H}}(q,p,t)} d^3\overrightarrow{r_1}.....d^3\overrightarrow{r_N}\, d^3\overrightarrow{p_1}.....d^3\overrightarrow{p_N} \end{cases}$$

$\widetilde{\mathcal{H}}(q,p,t) \rightarrow \widetilde{E} = E + pV$: enthalpie (valeur propre de $\widetilde{\mathcal{H}}(q,p,t)$).

<u>ii-</u> <u>Le potentiel thermodynamique canonique généralisé</u> est l'enthalpie libre $G(N,T,p)$ définie par: $\boxed{G(N,T,p) = -kTLog\widetilde{Z}(N,T,p)}$.

exosup.com page facebook

Ses dérivées par rapport aux trois axes principaux définissent :

- l'entropie : $\widetilde{S}_C\left(N,T,p\right) = -\dfrac{\partial G\left(N,T,p\right)}{\partial T} \Leftrightarrow \widetilde{S}_C = kLog\widetilde{Z} + \beta k\left(\overline{E}+pV\right)$
- le volume: $V\left(N,T,p\right) = +\dfrac{\partial G\left(N,V,T\right)}{\partial p} = -\dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial Log\widetilde{Z}}{\partial p}$
- le potentiel chimique : $\widetilde{\mu}\left(N,T,p\right) = +\dfrac{\partial G\left(N,V,T\right)}{\partial N} = -\dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial Log\widetilde{Z}}{\partial N}$.

iii- Valeur moyenne de l'enthalpie : $\overline{E} + pV = -\dfrac{\partial Log\widetilde{Z}\left(N,T,p\right)}{\partial \beta}$.

3°) Ensemble grand-canonique ou ensemble $\left(\mu, V, T\right)$

a- Définition *: L'ensemble grand-canonique est défini par :*

$$\begin{cases} \rho_G\left(N,(q,p)^N,t\right) = \dfrac{1}{Z_G} e^{\alpha N}\, e^{-\beta\mathcal{H}\left(N,(q,p)^N,t\right)} \\ Z_G\left(\mu, V, T\right) = \displaystyle\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!h^{3N}} e^{\beta\mu N}\int e^{-\beta\mathcal{H}\left(N,(q,p)^N,t\right)}\, d^3\overrightarrow{r_1}.....d^3\overrightarrow{r_N}\, d^3\overrightarrow{p_1}.....d^3\overrightarrow{p_N} = \sum e^{\beta\mu N} Z_{CN} \end{cases}$$

où Z_{CN} est la fonction de partition canonique pour N particules.

b- Le potentiel grand-canonique est : $\boxed{\Omega_G\left(\mu,V,T\right) = -kTLogZ_G\left(\mu,V,T\right)}$.

Ses dérivées par rapport aux axes principaux :

i- l'entropie grand canonique : $S_G\left(\mu,V,T\right) = -\dfrac{\partial\Omega\left(\mu,V,T\right)}{\partial T}$

ii- la pression grand canonique: $p_G\left(N,V,T\right) = -\dfrac{\partial\Omega\left(\mu,V,T\right)}{\partial V}$

iii- le nombre de particules moyenne : $N_G\left(\mu,V,T\right) = -\dfrac{\partial\Omega\left(\mu,V,T\right)}{\partial \mu}$.

c- Dispersion du nombre de particules : $\overline{N^2} - \overline{N}^2 = NkTn\kappa_T$

où $n = \dfrac{N}{V}$ est la densité de particules et $\kappa_T = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ est la compressibilité isotherme.

4°) Equivalence des ensembles d'équilibre

a- **Limite thermodynamique** :

On étudie les systèmes tels que N est très grands. On pourrait penser que plus N est grand plus cette étude est difficile ! Paradoxalement, le cas limite $N = \infty$ redevient un cas relativement simple, et cela grâce aux méthodes statistiques. Ainsi sert-on en physique statistique de concept de la ''limite thermodynamique'' :

A la limite d'un système infini, les grandeurs intensives restent fixes. Autrement, $V\to\infty$ on a :

i) $\dfrac{N}{V}$ et $\dfrac{E}{V}$ restent fixes $\Rightarrow N$, $E\to\infty$ pour un ensemble microcanonique,

ii) $\dfrac{N}{V}$ et T restent fixes $\Rightarrow N\to\infty$ pour un ensemble canonique,

iii) μ et T restent fixes pour un ensemble grand-canonique

Représentation suggestives de la limite thermodynamique dans un ensemble microcanonique :

exosup.com page facebook

0.125	1	8	$V(en\ cm^3)$
10^{22}	$8.\ 10^{22}$	$64.\ 10^{22}$	N
0.5	4	32	$E(en\ J)$

$\Rightarrow \frac{N}{V}=10^{22}\ ;\ \frac{E}{V}=4$ fixes

b- Extensivité des potentiels thermodynamiques :

Définition *: Une grandeur physique est dite extensive si elle est proportionnelle à la taille (le nombre de particules N ou le volume V) du système tout au moins dans la limite d'un très grand système. Autrement dit : A est extensive si* $\exists\ a$ *constante telle que pour* $N\to\infty$ *on peut écrire :*

$A=aN+[termes\ qui\ croissent\ moins\ que\ N]\simeq aN$ *ou encore :*

$\frac{A}{N}=a+[termes\ qui\ tendent\ vers\ 0\ quand\ N\to\infty]$ *ou encore :* $\boxed{\lim_{N\to\infty}\frac{A}{N}=a}$.

Propriété : Les potentiels thermodynamiques sont extensifs.

Exemples : $-\ S,\overline{E}\ ,\ F$ sont extensives, alors que $-\ p,\mu\ ,\ T$ sont intensifs.

Rq : Si A dépend de plus qu'une seule grandeur extensive, alors à la limite thermodynamique, a ne dépend que des rapports de ces grandeurs.

Exemple : L'entropie microcanonique $S_m(N,V,E)$ peut s'écrire: $S_m(N,V,E)\simeq N\,s(n,\varepsilon)$ où $n=\frac{N}{V}$; $\varepsilon=\frac{E}{N}$: énergie par particule et s est l'entropie par particule.

De même : $F_C(N,V,T)=Nf(n,T)$ où f est l'énergie libre par particule.

c- Equivalence des ensembles :

La densité ρ est très différente dans Ω selon que l'on considère un ensemble microcanonique (m), canonique (c) ou grand canonique(G-c). Néanmoins, les trois ensembles sont équivalents, sous conditions mentionnées ci-dessous.

i) Equivalence (m $\Leftrightarrow$ c) :

	m	c
Paramètres fixes (''de contrôle''):	N,V,E	N,V,T
Grandeurs déduites :	T_m, S_m, μ_m, . . . fonctions de N,V,E	$\overline{E_c}$, S_c, μ_c, . . . fonctions de N,V,T

Dans l'ensemble (c) , on peut ajuster la valeur de $\overline{E_c}$ en faisant varier T.

exosup.com page facebook

Supposons que l'on choisit T telle que $\overline{E_c} = E$, où E est la valeur prescrite d'un ensemble microcanonique. Alors on aura : $T_m = T$, $S_m = S$, $\mu_m = \mu,...$

ii)Equivalence (c $\Leftrightarrow$ G-c) :

	c		G-c	
Paramètres fixes(''de contrôle'') :	N, V, T		μ, V, T	
Grandeurs déduites :	$\overline{E_c}$, S_c, μ_c, ...	fonctions de N, V, T	$\overline{E_G}$, S_G, N_G, ...	fonctions de μ, V, T

Dans l'ensemble (G) , on peut ajuster la valeur de $\overline{N_G}$ en faisant varier μ.

Supposons que l'on choisit μ telle que $\overline{N_G} = N$, où N est la valeur prescrite d'un ensemble canonique. Alors on aura automatiquement (dans la limite thermodynamique) : $\overline{E_c} = \overline{E_G}$, $S_c = S_G$, $\mu_c = \mu,...$

Une fois cette équivalence des ensembles établie, on peut calculer une grandeur physique dans l'ensemble de son choix. En général les calculs sont plus faciles dans les ensembles (c) et (G) que dans l'ensemble (m).

5°) Théorème de l'équipartition de l'énergie classique

a- Enoncé :'' *Si l'énergie est un polynôme homogène du deuxième degré par rapport p variables, chacune correspond à un degré de liberté, à l'équilibre thermique l'énergie moyenne est* $\frac{1}{2}k_B T$ *par degré de liberté. L'énergie moyenne totale est :* $\overline{E} = p\left(\frac{1}{2}k_B T\right)$ ''.

b- Conséquences :

$\overline{E}$ est répartie uniformément sur les degrés de liberté et elle est proportionnelle à la température T. Par conséquent la chaleur spécifique $C = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}$ est une constante.

Remarque : Ce théorème n'est valable qu'à la limite classique de la mécanique quantique.

Démonstration du théorème : Soit le polynôme $E(x_1,.....,x_p)$ diagonalisé par une transformation linéaire : $x_i = \sum_j a_{ij} y_j$ où a_{ij} éléments d'une matrice A diagonalisant à la fois l'énergie cinétique T et potentielle V. Alors, le polynôme $E(x_1,.....,x_p)$ devient : $E = \sum_{i=1}^{p} b_i y_i^2$. La fonction de partition canonique : $Z_C = \frac{1}{N!h^{3N}} \int ....\int e^{-\beta E}\, dy_1 .....dy_p$

Z_C se réduit à un produit d'intégrales : $Z_C = \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{p} \int e^{-\beta b_i y_i^2}\, dy_i$. Or : $\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$.

Alors : $Log Z_C = -\frac{p}{2} Log\beta + cste$. D'où : $\boxed{\overline{E} = -\frac{\partial Log Z_C}{\partial \beta} = \frac{p}{2\beta}}$ c.q.d.

exosup.com page facebook

Chapitre 4 :
REVERSIBILITE MICROSCOPIQUE ET IRREVERSIBILITE MACROSCOPIQUE

I- Principe zéro de la thermodynamique

1°) <u>Enoncé</u> : ‘’Deux systèmes, en équilibre thermique avec un troisième sont aussi en équilibre thermique si on les met en contact’’.

2°) Equilibre thermique de deux systèmes

- Σ_1 et Σ_2 deux systèmes mis en contact, c'est à dire, couplés à l'aide d'une interaction faible produisent un échange d'énergie.
- Le système globale $\Sigma_1 \cup \Sigma_2$ est isolé. Le macroétat de $\Sigma_1 \cup \Sigma_2$ est stationnaire. Il en est de même pour le macroétat de toute partie de $\Sigma_1 \cup \Sigma_2$: en particulier Σ_1 et Σ_2 ; ils sont en équilibre thermique.
- La condition d'équilibre de Σ_1 et Σ_2 est équivalente à la condition d'équilibre de $\Sigma_1 \cup \Sigma_2$ isolés, à savoir que son entropie S_{tot} est maximum.

En général : $S_{tot} \leq S_1 + S_2$ (sous- additivité)

Mais l'interaction étant faible => $S_1(E_1)$ et $S_2(E_2)$ sont alors leur entropie, qu'ils auraient s'ils étaient isolés, et : $S_{tot} \simeq S_1(E_1) + S_2(E_2)$.

La condition d'équilibre devient : $S_1(E_1) + S_2(E_2)$ est maximum $\forall (E_1, E_2)$ avec la contrainte suivante: $E_1 + E_2 = Cste \Rightarrow$ la solution : $\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$. Soit $\beta_1 = \beta_2$.

Remarques:

i)D'une part, l'interaction doit être suffisamment faible pour que Σ_1 et Σ_2 puissent être considérés comme isolés, d'autre part, il ne faut pas qu'elle soit nulle pour qu'il y ait échange d'énergie.

ii)La condition d'équilibre : $\beta_1 = \beta_2$ détermine les énergies E_1 et E_2 connaissant l'énergie totale. L'état macroscopique d'équilibre de chaque système est alors déterminé.

3°)Genéralisation à deux systèmes échangeant de la matière

La condition d'équilibre est : $\boxed{S_1(E_1, N_1) + S_2(E_2, N_2) \text{ est maximum}}$ avec les deux contraintes : $E_1 + E_2 = Cste$ et $N_1 + N_2 = cte$. $\Rightarrow \begin{cases} \beta_1 = \beta_2 \\ \mu_1 = \mu_2 \end{cases}$: Égalité des températures et des potentiels chimiques.

4°) Démonstration du principe Zéro :

$$\text{Etat initial : } \begin{cases} \Sigma_1 \text{ en équilibre avec } \Sigma_3 : \ \beta_1 = \beta_3 \\ \Sigma_2 \text{ en équilibre avec } \Sigma_3 : \beta_2 = \beta_3 \\ \Sigma_1 \text{ et } \Sigma_2 \text{ isolés entre eux.} \end{cases}$$

exosup.com page facebook

Etat final : $\begin{cases} \Sigma_1 \text{ et } \Sigma_2 \text{ interagissent. Puisque initialement } \beta_1 = \beta_2 = \beta_3, \\ \text{ils s'atisfont déjà la condition d'équilibre; ils sont en équilibre thermique} \\ \text{entre eux et leur interaction ne modifie pas cet état initial.} \end{cases}$

5°) Echelle des températures :

- Le paramètre β définit une échelle de température telle que deux systèmes en équilibre thermique soient à la même température
- Toute fonction monotone de β définit aussi une échelle de température. L'échelle des températures absolues correspond à la fonction : $T = (k\beta)^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^{-1}$.

- Dans la pratique une échelle de température est obtenue par la mesure d'une grandeur macroscopique, dite grandeur thermométrique fonction de β et donc de T.

Exemple: On mesure la pression P d'un volume $V = cste$ d'hydrogène gazeux, et on définit l'échelle de température ordinaire: $t = \frac{PV}{R} - \frac{1}{\alpha}$. R et α sont déminés par deux point fixes:

Le point triple : $t = 0{,}01°C$ et le point d'ébullition $t = 100°C$ de l'eau à la préssion atmosphérique. L'hydrogène et l'enceinte qui le contient est un thermomètre.

La température d'un système est obtenue en le mettant en contact avec un thermomètre. Celui-ci doit être assez petit pour ne pas perturber notablement le système.

Remarque : La température ordinaire est une grandeur pour laquelle est simplement définie l'égalité : $t(\Sigma_1) = t(\Sigma_2)$, si Σ_1 et Σ_2 en équilibre thermique, mais le rapport des deux températures n'est pas défini. La température ordinaire n'est pas mesurables, elle est seulement repérable. Par contre le rapport des températures absolues est bien défini. ***La température absolue est grandeur mesurable***.

II- Premier principe

Le premier principe exprime essentiellement la conservation de l'énergie au travers des concepts de travail et de chaleur.

1°) Energie interne: $U = \overline{E} = Tr\,\rho\mathcal{H}$

Conservation de l'énergie :

a- Système presqu'isolé (système microcanonique) : $U = cte$

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{dU}{dt} = Tr\left(\frac{d\rho}{dt}\mathcal{H}\right) = \frac{1}{i\hbar}Tr\left([\mathcal{H},\rho]\mathcal{H}\right). \text{ Soit : } \frac{dU}{dt} = \frac{1}{i\hbar}Tr\left(\mathcal{H}\rho\mathcal{H} - \rho\mathcal{H}\mathcal{H}\right) = 0.$$

b- Systèmes fermés : Σ et Σ' échangent de l'énergie mais pas de matière :

$\Delta U_{\Sigma} + \Delta U_{\Sigma'} = 0$.

2°) Définition du travail et de la chaleur

a-Transformation adiabatique lente

Soit un système Σ et $\mathcal{H}(x_1, x_2, ..., x_i, ...)$ son hamiltonien où les paramètres x_i varient lentement avec le temps. Alors : $d\mathcal{H} = \sum_i \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_i}dx_i = \sum_i X_i dx_i$.

exosup.com page facebook

i) **Définition:** X_i est appelé ''force généralisée'' associée à la variable x_i. Le couple (X_i, x_i) sont conjugués canoniques. X_i est une observable de Σ.

Exemples : $\begin{cases} x_i & X_i & d\mathcal{H} \\ V & -P & -PdV \\ \vec{B} & -\vec{M} & -\vec{M}d\vec{B} \\ \phi & \rho & \rho d\phi \end{cases}$ où φ est le potentiel et ρ est la densité de charges

ii) Théorème adiabatique :

L'évolution de Σ est générée par une perturbation $W(t)$ variant lentement dans le temps telle que son hamiltonien devient :

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + W(t) \text{ où } \mathcal{H}_0 = cte \qquad \text{avec: } \begin{cases} \text{à } t=0 & \xrightarrow{W(t)} & t \neq 0 \\ \mathcal{H}_0 = \mathcal{H}(0) & & \mathcal{H}(t) \\ E_0 & & E(t) \\ |E_0\rangle & & |E(t)\rangle \end{cases}$$

Enoncé du théorème adiabatique : *''La probabilité de transition d'un état propre de $\mathcal{H}_0$ vers un autre état propre de $\mathcal{H}_0$ est négligeable pour une perturbation lentement variable dans le temps''.*

A $t=0$, ρ est diagonal sur la base $\{|E_\lambda(0)\rangle\}$ de $\mathcal{H}_0$, car le système est alors en équilibre thermique : $\rho(0) = \sum_\lambda |E_\lambda(0)\rangle p_\lambda \langle E_\lambda(0)| = \sum_\lambda p_\lambda \rho_{\lambda\lambda}(0)$ avec : $p_\lambda = \rho_{\lambda\lambda}(0)$.

Le théorème adiabatique $\Rightarrow$ les p_λ sont constantes.

A t quelconque, on a : $\rho(t) = \sum_\lambda |E_\lambda(t)\rangle p_\lambda \langle E_\lambda(t)| = \sum_\lambda p_\lambda \rho_{\lambda\lambda}(t)$.

La distribution de probabilité p_λ sur les états propres de l'énergie reste la même. La matrice densité constante sur la base de ces états propres. Elle est toujours diagonale :

$$\rho_{\mu\mu'} = \langle E_\mu|\rho|E_\mu\rangle = \sum_\lambda p_\lambda \langle E_\mu|E_\lambda\rangle\langle E_\lambda|E_{\mu'}\rangle$$
$$= \sum_\lambda p_\lambda \delta_{\mu\lambda}\delta_{\lambda\mu'} = p_\mu \sum_\lambda \delta_{\mu\lambda}\delta_{\lambda\mu'} = p_\mu \delta_{\mu\mu'} = \rho_{\mu\mu} \text{ : diagonale}$$

Σ reste en équilibre thermique.

Remarque : La matrice densité ρ reste invariable; l'entropie S, c'est à dire, l'information manquante reste constante.

iii) Définition du travail :

Dans une transformation adiabatique lente, infinitésimal, le travail dW échangé par le système avec son milieu extérieur (ME) est : $\boxed{dW = Tr(\rho d\mathcal{H})}$.

En effet, la variation de l'énergie interne dU au cours d'une telle transformation est réduite au travail, soit:

exosup.com page facebook

$$\overline{U} = Tr\left(\rho\mathcal{H}\right) = \sum_\lambda \rho_{\lambda\lambda}\mathcal{H}_{\lambda\lambda} = \sum_\lambda p_\lambda < E_\lambda | \mathcal{H} | E_\lambda >= \sum_\lambda p_\lambda E_\lambda \Rightarrow$$
$$dW = dU = \sum_\lambda p_\lambda dE_\lambda = \sum_\lambda p_\lambda < E_\lambda | d\mathcal{H} | E_\lambda >= Tr\left(\rho d\mathcal{H}\right).$$

Explicitement : $dW = \sum_i Tr\left(\rho X_i dx_i\right) = \sum_i \overline{X_i} dx_i$ avec $\overline{X}_i = Tr\left(\rho X_i\right)$

Le travail reçu est le produit de la force moyenne $\overline{X}_i$ par de le déplacement dx_i. Ce travail est associé au déplacement des niveaux d'énergie.
Force moyenne $\overline{X}$ associée au paramètre x en distribution canonique:

$$X = \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x} \text{ et } \rho = \frac{1}{Z}e^{-\beta\mathcal{H}} \Rightarrow \overline{X} = Tr(\rho X) = \frac{1}{Z}Tr(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x}e^{-\beta\mathcal{H}}) = -\frac{1}{\beta}\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial x}Tre^{-\beta\mathcal{H}},$$

en utilisant : $dTr(f(A)) = Tr(\frac{\partial f}{\partial A}dA)$ où f est une fonction de l'opérateur A, on a :

$$\boxed{\overline{X} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial LogZ}{\partial x}}$$ **: Equation d'état.**

Exemples: Variation de volume : $\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial V} = -\overline{P} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial LogZ}{\partial V}$

Variation de $\vec{B}$: $\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial B} = -M = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial LogZ}{\partial B}$.

iv) *<u>Définition de la chaleur</u>* : Soit Σ isolé est initialement en équilibre thermique. A t on obtient un couplage faible avec un autre système par une interaction $V(t)$ qui est une perturbation fluctuant maintenant rapidement au cours du temps, mais restant petite. La propriété énoncée pour une variation lente n'est plus valable ⇒ Existence de transitions entre différents niveaux d'énergie. Les probabilités p_λ des états propres de $\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + V(t)$ sont modifiées. $V(t)$ produit une variation $d\rho$ de l'opérateur densité. La variation de l 'énergie interne est : $dU = \sum_\lambda E_\lambda dp_\lambda = Tr\left(\mathcal{H}_0 d\rho\right)$

Déf: La variation de l'énergie interne, dans une transformation infinitésimal générée par une perturbation $V(t)$ fluctuant rapidement au cours du temps, tout en restant petite, est égale à la chaleur dQ échangée par le système avec son milieu extérieur telle que : $\boxed{dQ = Tr\left(\mathcal{H}_0 d\rho\right)}$.

dQ correspond à un déplacement de la distribution de probabilité des états $|E_\lambda>$. La chaleur reçu est positive quand l'énergie interne augmente. Les états de plus grande énergie deviennent plus probables.

<u>Remarques</u> : (i) L'évolution de ρ n'est plus donnée par : $i\hbar\frac{\partial p}{\partial t} = \left[\mathcal{H}_0, \rho\right]$, puisque cette évolution est due à la perturbation $V(t)$.

(ii) Transformation quelconque : La variation de l'énergie interne accompagnant une telle transformation est : $dU = Tr\left[d\left(\rho\mathcal{H}\right)\right] = Tr\left(\rho d\mathcal{H}\right) + Tr\left(\mathcal{H}d\rho\right) = =dW + dQ$.

<u>5°)Enoncés équivalents du 1er principe</u>

a) ''Dans une transformation faisant passe d'une état d'équilibre à un autre, la variation de l'énergie interne est égale a la chaleur plus le travail reçu : $\Delta U = \Delta W + \Delta Q$''.

exosup.com page facebook

b) ‘’La sommes $dW + dQ$ ne dépend que de l’état final et de état initial. Elle ne dépend pas du chemin suivi : $U_f - U_i = \Delta W + \Delta Q$ ’’.

c) ‘’Dans une transformation adiabatique (dQ=0) la variation de l’énergie interne est égale au travail reçu : $\Delta U = \Delta W$.

6°)Transformation à pression constante

$dQ = dU + \underbrace{PdV}_{-dW} = dH$, avec $H = U + PV$ est l’enthalpie du système. Chaleurs spécifiques à volume constante : $C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ et à pression constante : $C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$.

7°) Application à un gaz parfait classique

$U = \frac{3}{2}RT$; $R = Nk$; $PV = RT$; $H = \frac{5}{2}RT$ alors : $C_V = \frac{3}{2}R$; $C_P = \frac{5}{2}R$

$\Rightarrow C_P - C_V = R$: Relation de Mayer.

Transformation adiabatique lente :

$$\begin{cases} dU = C_V dT = -PdV \\ PdV + VdP = RdT \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} dT = \frac{1}{R}\left[PdV + VdP\right] \\ PdV + \frac{CV}{R}\left[PdV + VdP\right] = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \frac{dP}{P} + \frac{C_P}{C_V}\frac{dV}{V} = 0 \quad ; \quad \frac{C_P}{C_V} = \gamma \Leftrightarrow PV^{\gamma} = Cte$$

III- Deuxième principe

Le second principe associe l’irréversibilité des transformations macroscopiques à une perte d’information c’est à dire à une augmentation d’entropie.

1°)Transformation quasi-stationnaire : Soit une transformation : $\underset{etat\,equilibre}{A} \rightarrow \underset{etat\,equilibre}{B}$

Les états intermédiaires entre A et B ne sont pas des états d’équilibre. Sinon, il n’y aurait pas d’évolution de A vers B , puisque un état d’équilibre (intermédiaire) est un macroétat stationnaire qui se maintient indéfiniment. Or, le formalisme de la physique statistique présenté ici ne décrit que des états d’équilibre thermique. On considérera donc seulement des transformations dites **quasi stationnaires**.

*Déf. : Les transformations **quasi stationnaires** sont des transformations où les états intermédiaires sont suffisamment proches des états d’équilibre.*

Propriété :

* Pour qu’une transformation soit **quasi stationnaire**, il faut que l’évolution du système soit plus lente que le temps de relaxation des états intermédiaires vers les états d’équilibre thermique voisins.

* Il en est ainsi si la résultante des forces extérieures est très petite et si les gradients de température dans le système et son milieu extérieur sont très faibles.

Exemple : La compression d’un gaz est très lente si la force extérieure exercée par le piston excède très peu la pression cinétique du gaz sur le piston. Pour tous déplacement du piston, même petit, le gaz évolue de manière presque instantanée vers l’équilibre thermique. Pratiquement tout au long du déplacement du piston le gaz reste en équilibre thermique bien

exosup.com page facebook

qu'il évolue. De même un très faible gradient $\vec{\nabla}T$ implique des températures presque partout égales. Pour tout transport de chaleur produit par $\vec{\nabla}T$, le système s'adapte presque instantanément à un nouvel état d'équilibre thermique.

Rqs : (i) Les forces de frottement : $\vec{F} = -k\vec{v}$ qui détruisent l'équilibre thermique s'annulent avec $\vec{v}$ et la perturbation de l'équilibre produite par $\vec{F}$ disparaît avec $\vec{v}$.
(ii) A la limite où la vitesse d'évolution du système est nulle; le sens de cette évolution peut être inversé : il suffit de modifier très peu les forces pour changer le signe de la résultante ou d'une petite variation de T pour changer le signe de $\vec{\nabla}T$. Une transformation quasi-stationnaire est réversible.

Inversement, une transformation réversible à tout moment $\Rightarrow$ une résultante de $\vec{F}$ et $\vec{\nabla}T$ presque nuls. Une transformation réversible est toujours quasi-stationnaire.
Une transformation adiabatique (exemple: la détente adiabatique d'une gaz ou encore la désaimantation adiabatique d'un seul paramagnétique) est quasistatique.
Deux systèmes initialement isolés et en équilibre thermique, mais avec des températures différentes, leur mise en contact thermique $\Rightarrow$ $\vec{\nabla}T$ important avec transfert de chaleur de l'un vers l'autre : ils évoluent très rapidement. La transformation qu'ils subissent n'est pas quasi-stationnaire ; elle n'est pas réversibles.

2°) <u>Variation d'entropie statistique</u> (dans une transformation réversible).

L'entropie statistique est définie par : $S = -kTr(\rho Log\rho)$.

Sa variation est : $dS = -kTr\left[(\rho Log\rho)'d\rho\right] = -kTr\left[(Log\rho+1)d\rho\right] = -kTr(d\rho\, Log\rho)$

pour une variation $d\rho$ de l'opération ρ.

Chaque état intermédiaire d'une transformation quasi-stationnaire est un état d'équilibre thermique, alors : $\rho = \frac{1}{Z}e^{-\beta\mathcal{H}}$ en supposant que seule l'énergie est échangée avec le milieu extérieur (ME). D'où : $dS = -kTr\left[d\rho(-LogZ - \beta\mathcal{H})\right] = kTr\left[d\rho LogZ + \beta d\rho\mathcal{H}\right]$.

Donc : $\boxed{dS = \beta kTr(\mathcal{H}d\rho) = k\beta dQ}$. (S : entropie statistique)

Rqs : (i) En ***thermodynamique*** l'entropie et la température absolue sont définies conjointement par la relation : $dQ = TdS$, pour une transformation quasi-stationnaire.

L'entropie statistique est donc **identifiable** à l'entropie thermodynamique. La température absolue est alors définie par : $T = 1/k\beta$ (k = Constante arbitraire).
Dans une transformation quasi-stationnaire, la variation d'entropie, c'est à dire, l'information manquante sur le système, est contrôlée; elle est proportionnelle à la chaleur reçue.

(ii) En général dQ n'est pas une différentielle totale exacte, c'est à dire, n'est pas la différentielle d'une fonction de Z (fonction de partition). Mais dS l'est. Le facteur $1/T$ est un facteur intégrant pour la différentielle dQ.

<u>Propriété</u> : dans une transformation adiabatique lente, la variation d'entropie est nulle.

<u>3°) Réversibilité microscopique</u>

Les phénomènes à l'échelle microscopique sont invariants par renversement du sens du temps . Ceci veut dire que :

exosup.com page facebook

A la suite des états: $\ldots; \psi(t_{i-1}); \quad \psi(t_i); \quad \psi(t_{i+1}); \ldots$

par lesquels passe le système aux instants: $\ldots; \quad t_{i-1} < t_i < t_{i+1} \ldots$

correspond une suite inversée : $\ldots; \psi(-t_{i+1}); \quad \psi(-t_i); \quad \psi(-t_{i-1}); \ldots$

aux instants: $\ldots; \quad -t_{i+1} < -t_i < -t_{i-1} \ldots$

et que cette suite inversée est aussi solution des équations d'évolution du système. Cette propriété d'invariance résulte de la nature des forces qui régissent l'évolution des systèmes microscopiques.

a) **Point de vue quantique** :

Par suite de la nature complexe de l'équation de Schrödinger, la suite innervée $\psi'(t)$ est définie par : $\psi'(t) = \psi^*(-t)$

Si $\psi(t)$ est solution de l'équilibre de Shrodinger **:** $i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = \mathcal{H}(t)\psi(t) \quad \in \mathbb{C}$

$\psi'(t)$ satisfait à **:** $i\hbar \frac{\partial \psi'(t)}{\partial t} = \mathcal{H}^*(-t)\psi'(t)$.

Condition pour une invariance par renversement du sens du temps :

$$\boxed{\mathcal{H}^*(-t) = \mathcal{H}(t)}\,.$$

Remarque: La symétrie par renversement du temps est bien vérifiée à l'échelle microscopique, quelle que soit la nature de l'interaction entre particules. La seule exception connue est l'interaction dite **superfaible**, d'un type analogue à l'interaction faible responsable de la radioactivité β. Cette interaction superfaible , non invariante par renversement du sens du temps , n'intervient que dans des phénomènes très rares tels que la désintégration **:** $K_L^0 \to \pi^+\pi^-$.

b) **Point de vue classique** :

L'invariance par renversement du sens du temps à l'échelle microscopique apparaissant en M.Q, existe aussi en M.C, puis que celle-ci n'est qu'une approximation de la M.Q. L'intérêt d'étudier cette invariance en M.C est de déterminer quelles sont les forces à l'échelle microscopique qui possèdent cette propriété. Si $\vec{q}(t) = \{q_1(t), \ldots, q_n(t)\}$ est solution de l'équation de Newton: $m\frac{d^2 q_i}{dt^2} = F_i(\vec{q}, \dot{\vec{q}}, t)$ avec $\dot{\vec{q}} = \frac{d\vec{q}}{dt}$. La suite inversée $\vec{q}'(t) = \vec{q}(-t)$ satisfait à : $m\frac{d^2 q_i'}{dt^2} = F_i(\vec{q}', -\dot{\vec{q}}', -t)$; $\frac{d\vec{q}'}{d(-t)} = -\dot{\vec{q}}'$.

Il y a invariance par renversement du temps si : $\boxed{F_i(\vec{q}, \dot{\vec{q}}, t) = F_i(\vec{q}', -\dot{\vec{q}}', -t)}$.

- Il en est ainsi pour les forces $\vec{F}$ qui ne dépendent ni du temps ni de la vitesse.
- Les forces de frottement proportionnelles à la vitesse **brisent** cette invariance. C'est une première manifestation de l'irréversibilité microscopique.

Remarque: La force de Lorentz $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$ exercée sur une particule de charge q et de vitesse $\vec{v}$ dans un champ magnétique $\vec{B}$ semble aussi **briser** cette invariance par renversement du temps. En fait, il n'en est rien, car le reversement du temps doit être appliqué nom seulement à cette particule, mais aussi au courant donnant naissance à $\vec{B}$. Ce qui change le singe de $\vec{v}$ et de $\vec{B}$, mais pas celui de $\vec{F}$.

exosup.com page facebook

4°)Irréversibilité macroscopique

- La symétrie du reversement du sens du temps est brisée à l'échelle macroscopique.

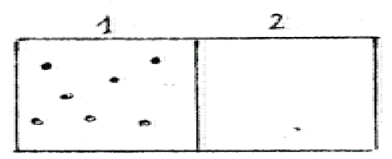
En effet, la quasi-totalité des systèmes macroscopiques ont une évolution qui n'est pas réversible.

Exemples: la détente de joule ; la transformation du travail en chaleur ; la conduction de la chaleur…Cette irréversibilité apparaît, en particulière, dans l'évolution des être vivants $\Rightarrow$ d'où la distinction entre le passé et le futur !

- Cet apparent paradoxe (réversibilité microscopique et irréversibilité macroscopique) tient à l'impossibilité de préparer un état pur quelconque d'un système macroscopique. On a toujours un mélange statistique incohérent d'états purs.

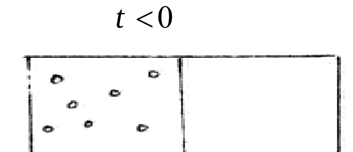
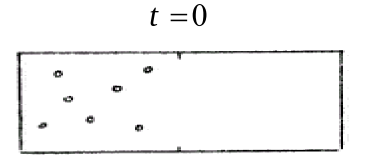
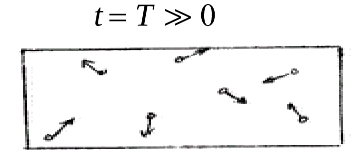
En effet, si on savait préparer un état pur, on pourrait tout aussi bien en préparer un autre, ayant des vitesses opposées et donc l'évolution serait exactement l'inverse.

Exemple : Détente de Joule : Toutes les molécules, sont à l'état initial dans le compartiment (1), de volume V_1, et en équilibre thermique. La case (2), de volume V_2, est vide.



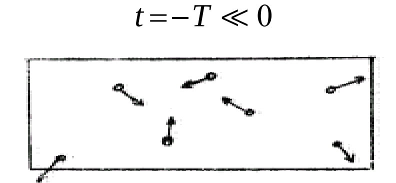
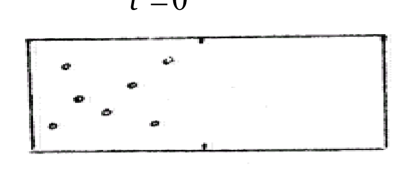
A $t=0$, on enlève la paroi entre (1) et (2) . Les molécules se repartissent ensuite dans les deux cases. Au bout d'un certain temps, le gaz remplit tout le volume. Si il était possible à un instant $t>0$ de changer le sens des vitesses de toutes les molécules, le mouvement inverse serait observé et toutes les molécules retournent dans (1).Ceci est concevable si le nombre de molécules était petit, mais devient de plus en plus irréaliste quand ce nombre augmente. Au contraire le gaz tend vers un état d'équilibre dans lequel il occupe tout le volume offert.

$t<0$ | $t=0$ | $t=T\gg 0$

Détente inverse : (on inverse le signe des vitesses des molécules)

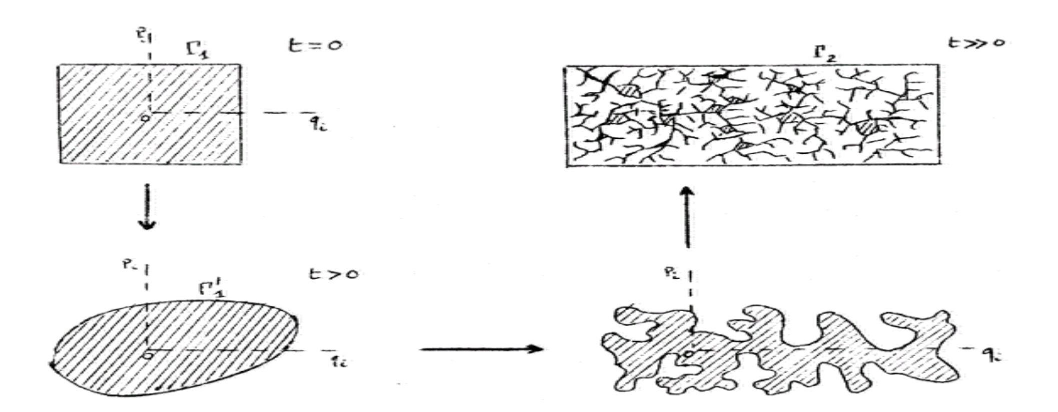
$t=-T\ll 0$ | $t=0$

Etude de la détente de Joule dans l'espace des phases :

L'équilibre thermique est représenté par une densité de probabilité uniforme dans un hypervolume Γ_1, sur l'hypersurface : $E=cste$. Après enlèvement de la paroi, Γ_1 se déforme et se ramifie en projetant ses ramification dans tout l'hypervolume Γ_2 disponible de l'espace des phases.

exosup.com page facebook



Dans cette déformation le volume Γ_1 reste constant conformément au théorème de

Poincaré (invariants canoniques). Cependant, l'hypervolume final ressemble grossièrement à une densité uniforme dans Γ_2 (si on ne tient pas compte des détails) correspondant à l'état d'équilibre des molécules dans 1et 2. L'état final est donc pratiquement identique à cet état d'équilibre.

<u>Détente inverse</u>: Considérons l'hypervolume $\Gamma_1^{''}$ obtenu à partir de Γ_1 par inversion du signe de toutes les vitesses. Tout point de $\Gamma_1^{''}$ est un microétat conduisant à l'évolution inverse. $\Gamma_1^{''}$ comme $\Gamma_1^{'}$ est contenu dans Γ_2. La probabilité d'observer une évolution inverse est donc :

$\frac{\Gamma_1^{''}}{\Gamma_2} = \frac{V_1^N}{V_2^N} = \frac{1}{2^N}$ où V_1 est le volume de la case (1) et V_2 : volume de la case $(1+2)$. Cet événement est donc hautement improbable pour un système macroscopique $(N \geq 10^{23})$.

<u>Conclusion</u>: *La détente de Joule conduit à un état final voisin d'un nouvel état d'équilibre et pratiquement indifférenciable de celui-ci. L'évolution inverse <u>n'est pas impossible</u>, elle est seulement <u>très improbable</u> : la détente de Joule est irréversible.*

<u>Remarques</u>: (i) **Paradoxe de Zermelo** : Un théorème de la mécamique analytique (théorème du retour de Poincaré) énonce que l'évolution de tout système mécanique est quasipériodique : le système revient aussi près qu'on veut de son état initial au bout d'un temps assez long. En fait ce théoerème ne conrtedit pas ce qui percéde (**paradoxe de Zermelo**) car le temps necessaire pour observer le retour est immense (plus grand que l'âge de l'univers) pour un systeme macroscopique.
(ii) Le ***chaos moléculaire*** : Le remplacement de l'etat final complexe par l'état d'équilibre est équivalent à l'hypothèse de l'existence d'une interaction aléatoire qui déplace au hasard les points de l'hypreuvolume $\Gamma_1^{'}$ dans l'hyprovolume Γ_2. Cette interaction aléatoire hypothétique est incorporée dans le potentiel d'interaction entre molécules, qui décrit les collusions. C'est l'hypothese du ***chaos moléculaire***.

<u>5°) Variation d'entropie d'un systeme isolé</u>

a- <u>Point de vue classique</u>

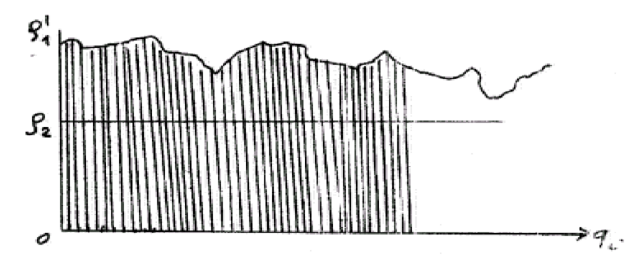
La détenete de Joule constitue un exemple de système isolé en dehors de l'équilibre.

Très precisement l'entropie S d'un tel système est constante. Mais pratiquement, on doit considérer qu'elle augmente !!.
Dans cet exemple : $S_1 = kLog\Gamma_1$. Or le théorème de Poincaré $\Rightarrow$ l'état final a même entropie : $S_1^{'} = kLog\Gamma_1^{'} = kLog\Gamma_1$.

exosup.com page facebook

Il y a conservation de l'information. Cependant l'état final n'etait pas différenciable en pratique de l'état d'équilibre, on doit considérer que l'entropie finale est plustôt :
$S_2 = kLog\Gamma_2$ et alors $S_2 > S_1$.

En négligeant les détails qui différencient l'état final et l'état d'équilibre, on a perdu de l'information et S a augmenté. Les petites interactions avec l'extérieur en ont fait perdre aussi L'augmention apparente de l'entropie résulte de l'imprécision et de la grossièreté de nos experiences, du point de vue microscopique. Elle ne traduit pas une modification du microétat où se trouve le systeme. Autrement dit la densité final ρ_1' est remplacée par ρ_2 de l'état d'équilibre. ρ_2 varie plus doucement dans l'espace des phases que la densité réelle ρ_1'. Ce remplacement est une ''érosion '' de la densité de probabilité. La densité ''érodée '' ρ_2 est appelée densité semi-finie ou densité grossière.



Cette érosion peut être pratiquée en découpant l'espace des phases Ω en petites cellules, dont les dimensions sont grandes à l'échelle microscopique, mais petites à l'échelle macroscopique. Dans chaque cellule la densité réelle est remplacée par une densité uniforme ayant la même intégrale dans le volume de la cellule.

La valeur moyenne : $\overline{A} = \int \rho d\Gamma$ de $A(q,p)$ prend la même valeur avec la densité semi-finie qu'avec la densité réelle, pourvu que la grandeur $A(q,p)$ soit fonction douce de q et p dans Ω.

b- Point de vue quantique :

En mécanique quantique aussi, l'entropie $S = -kTr(\rho Log\rho)$ est constante.
L'évolution de l'opérateur densité donnant $\rho(t)$ à partie de $\rho(t=0)$ est exprimée (en représentation d'interaction dite de Heisenberg) par : $\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t} \rho(0) e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t}$.
L'invariance de S par transformation unitaire de ρ $\Rightarrow S(t) = S(0)$.
L'augmentation apparente de S peut être expliquée par le modèle suivant basé sur une ***hypothèse dite stochastique*** *définie par:*

Le hamiltonien $\mathcal{H}$ du système est séparé en deux parties : $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V$

$\mathcal{H}_0$ $\Rightarrow$ évolution lente du système

V $\Rightarrow$ évolution rapide et complexe

$V \supset$ l'interaction avec l'extérieur et entre molécules. Elle est supposée être équivalente a une petite perturbation aléatoire. Elle est remplacée par un *ensemble statistique de perturbations* : $\{V_i \, , \, p_i\}$; où p_i sont les probabilités associées à ces perturbations.
L'évolution du système n'est plus prévisible. C'est un processus stochastique.
L'opérateur densité à t est : $\rho(t) = \sum_i p_i \rho_i(t)$ où $\rho_i(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}_0 + V_i(t)]t} \rho(0) \, e^{-\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}_0 + V_i(t)]t}$; c'est l'évolution de ρ correspondant à l'hamiltonien $\mathcal{H}_0 + V_i$ et à l'entropie $S(\rho_i) = S(\rho(0))$.

exosup.com page facebook

La concavité de S $\Rightarrow$ $S(\rho(t)) > S(\rho(0))$.
L'augmentation de S résulte de l'introduction d'un hasard dans l'évolution du système.

Conclusion : *Du point de vue macroscopique, ce système isolé évolue de telle sorte que son entropie augmente. Il tend vers un état d'équilibre thermique pour lequel l'entropie est maxima .*

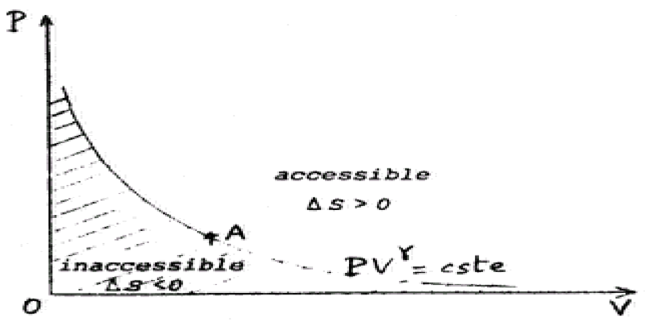
6°) Enoncés du second principe :
a)'' Dans une transformation adiabatique d'un système macroscopique l'entropie ne peut diminuer. Elle reste constante si la transformation est réversible ; elle augmente si elle est irréversible''.

b)'' Dans une transformation menant d'une état d'équilibre 1 à une autre état d'équilibre 2, dans lequel un système macroscopique reçoit des quantités de chaleur ΔQ_i d'une suite de thermostats, de températures respectives T_i, la variation d'entropie d'un système satisfait à l'inégalité de Clausius : $\boxed{\Delta S > \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i}}$ ''.

La transformation de chaque thermostat est supposée quasi-satationaire. Les T_i sont les températures des thermostats et non celles prises par le système au cours de la transformation (elles sont différentes en général)
L'égalité n'a lieu que si la transformation du système est réversible. Les T_i sont alors celles que prend successivement le système.
Une transformation réversible de l'état d'équilibre à T_1 à l'état d'équilibre à T_2 implique un échange de chaleur avec une infinité de thermostats de températures T_i tels que : $T_1 \le T_i \le T_2$.

La variation d'entropie est alors : $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 C(T)\frac{dT}{T}$ où $C(T)$ peut être C_V ou C_P selon la transformation.

c) **Enoncé de Carathéodory** : '' *Dans tout voisinage d'un état d'équilibre A quelconque d'un système macroscopique, il existent des états d'équilibre thermique adiabatiquement inaccessibles''.*



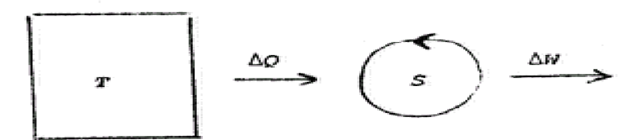
Les états inaccessibles sont ceux ayant une entropie plus petite que celle de A.
Exemple : Pour un gaz parfait classique dans le diagramme P-V, la détente adiabatique réversible à partir de A est représentée par la courbe : $PV^\gamma = Cste$. Cette courbe est la frontière qui sépare la région accessible de la région inaccessible.

exosup.com page facebook

d)**<u>Enoncé de Clausius</u> :** *''Il est impossible de construire un système Σ, décrivant un cycle de transformations et n'ayant d'autre effet qu'un transfert de chaleur d'une source froide vers une source chaude.''*
Dans un cycle le système Σ revient à son état initial.

$T_1 > T_2$

e)**<u>Enoncé de Kelvin</u>** :*'' Il est impossible de construire un système Σ qui fournirait du travail en ne recevant de la chaleur que d'une seule source.''*
Cette forme du second principe implique l'impossibilité du ''mouvement perpétuel''.



<u>Remarque</u> : Les énoncés b), c), d) et e) peuvent être déduits de a). De même a) peut être déduit de l'un quelconque des autres.

7°) <u>Troisième principe</u> (Principe de Nernst)

La probabilité p_λ d'occupation du niveau d'énergie E_λ est : $p_\lambda = \dfrac{e^{-\beta E_\lambda}}{\sum_\lambda e^{-\beta E_\lambda}} = \dfrac{e^{-\beta(E_\lambda - E_0)}}{\sum_\lambda e^{-\beta(E_\lambda - E_0)}}$.

E_0 énergie du niveau fondamental. Quand $T \to 0$, alors $p_\lambda \to 0$ pour $\lambda \neq 0$ (probabilité des états excités). Seule p_0 est non nulle (p_0 : probabilité d'occupation de l'état fondamental). L'entropie au zéro absolu est : $S_0 = k \, L\text{og}\, g$ où $g = W$ est la dégénérescence de l'état fondamental. En général cette dégénérescence est très petite devant le nombre N de constituants du système. S_0 est très petite devant l'entropie S aux températures élevées, qui est proportionnelle à N. Pratiquement on peut poser : $S_0 = 0$.

<u>Enoncé</u> : *''A $T = 0K$, l'entropie d'un système quelconque est nulle et minima, quelques soient les paramètres extérieurs $\left(V, \vec{B}, ...\right)$ et quelque soit l'état physique ou chimique du système.''*

<u>Remarques</u> : (i) On peut imaginer des systèmes particuliers qui ne satisferaient pas à ce principe.
En pratique, aucun n'a été trouvé dans la nature. Par exemple, un ensemble paramagnétique de spins, [2]dans une induction magnétique nulle a une entropie : $S = kLog2$, indépendante de la température, et qui ne tend pas vers zéro quand $T \to 0K$. En général un tel ensemble devient ferromagnétique ou antiferromagnétique, à basse température. Les spins s'alignent par suite de leur interaction mutuelle, et l'entropie s'annule.
(ii) Le troisième principe est un phénomène quantique. Il est dû à l'existence d'un état fondamental peu dégénéré. Par contre en mécanique classique, l'entropie n'est pas bornée inférieurement.

<u>Conséquences du 3ème principe</u>

(i) ***<u>Impossibilité d'atteindre le zéro absolu</u>*** :

Le zéro ne peut être approché que par des transformations adiabatiques (en absence de thermostats de température inférieures à celles qu'on sait réaliser !!). Conformément au

exosup.com page facebook

second principe(énoncé de Carathéodory) l'état à $T=0K$ est adiabatiquement inaccessible, car c'est l'état d'entropie minima.

(ii) ***A*** $T=0K$***, toutes les chaleurs spécifiques s'annulent*** :

Dans une transformation donnée, la variation d'entropie entre deux états d'équilibre thermique, de température T_1 et T_2 respectivement, est : $\Delta S=\int_1^2 C\frac{dT}{T}=S(T_2)-S(T_1)$ où C est la chaleur spécifique de cette transformation. Quand $T\rightarrow 0K$, l'intégrale donnant ΔS, doit rester fini, puisque $S(0)=0$. Ceci n'est possible que si $\frac{C}{T}$ croit moins vite que $\frac{1}{T}$; c'est à dire $C\rightarrow 0$.

(iii) ***Aux très basses températures, les chaleurs latentes de changement d'états décroissent plus vite que*** T***, quand*** $T\rightarrow 0K$:

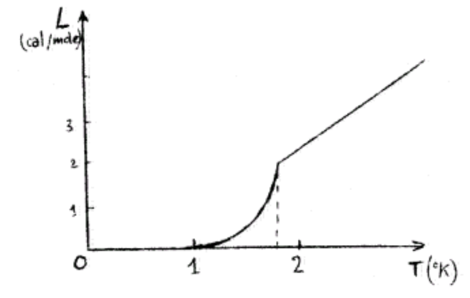
La chaleur latente d'un changement d'états physique à T est la chaleur reçue au cours de cette transformation : $L(T)=T\Delta S$.

ΔS est la différence d'entropie entre l'état initial et l'état final. $\Delta S\xrightarrow[T\rightarrow 0]{}0$, donc $L(T)$ est un infiniment petit d'ordre supérieur à un en T.

Exemple : La chaleur de fusion de l'hélium He^4 a un point triple pour $T=1.74K$.

A $T>1.74K$: l'hélium solide fond en donnant He_I liquide et la chaleur de fusion est proportionnelle à T.

A $T<1.74K$: le solide fond en donnant He_{II} liquide superfluide. La chaleur de fusion décroît plus vite que T.



8°) Potentiels thermodynamiques:

a-**Transformation adiabatique :** $d\rho=0$ (théorème adiabatique) $\Rightarrow\rho$ uniforme $\Rightarrow$ ensemble microcanonique.

Le potentiel thermodynamique est $-S$ **(appelé parfois négentropie).**

D'après le second principe, ce potentiel ne peut augmenter : $-\Delta S\leq 0$.

L'équilibre stable correspond à un minimum de ce potentiel, c'est à dire un maximum d'entropie.

b-**Transformation isotherme, isochore** :

Le potentiel thermodynamique est l'énergie libre : $\boxed{F=-kT\,LogZ(x,\beta)=U-TS}$,

où x désigne tout paramètre extérieur (tel que le volume) et $Z(x,\beta)$ est la fonction de partition canonique.

Evolution : $dF\leq dW-SdT$ (l'égalité n'a lieu que pour une transformation réversible).

Dans ce type de transformation, on a $dW=dT=0\Rightarrow F$ ne peut augmenter : $dF\leq 0$. L'équilibre stable correspond au minimum de F.

exosup.com page facebook

c- **Transformation isotherme, isobare** :

Le potentiel thermodynamique est l'enthalpie libre $G(T,P)$ *défini généralement par*:

$$G = -kTLog\widetilde{Z}(x,\beta) = H - TS .$$

où H est l'enthalpie, x désigne tout paramètre extérieur (tel que la pression) et $\widetilde{Z}(x,\beta)$ est la fonction de partition canonique généralisée.

Evolution : $dG \le Vdp - SdT$ (l'égalité n'a lieu que pour une transformation réversible). Dans ce type de transformation, on a $dp = dT = 0 \Rightarrow G$ ne peut augmenter : $dG \le 0$. L'équilibre stable correspond au minimum de G.

9°) Propriétés de l'énergie libre F

a- $F(x,T)$ ***est une fonction caractéristique*** : *Ceci signifie que toutes les grandeurs thermodynamiques (valeurs moyennes) peuvent être calculées à partir de* $F(x,T)$ *:*

- Force généralisée : $\overline{X} = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T$ **équation d'état**. - Entropie : $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x$.- Energie interne : $U = \frac{\partial}{\partial\left(1/T\right)}\left(\frac{F}{T}\right) = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x$.- Chaleurs spécifiques : $C_x = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_x$.

b- $F(x,T)$ ***est une quantité extensive.***

c- Dans une transformation isotherme le travail fourni par un système au milieu extérieur est ; $-dW \le -dF$. *La diminution de l'énergie libre est le travail maximum que peut fournir le système; ceci justifie son appellation* ***d'énergie libre****.*

d- La probabilité d'une complexion est : $P(C) = e^{\beta(F-E)}$.

10°) Potentiels chimiques

En distribution canonique N est un paramètre extérieur constant. Cependant, ce paramètre peut être varié comme le volume V ou le champ magnétique $\vec{B}$.
Cette variation peut être obtenue, par exemple, en introduisant ou en extrayant des particules au travers d'une paroi semi-perméable, ou bien encore par une réaction chimique qui crée ou détruit des particules. Cette situation est différente de celle donnant lieu à la distribution grand-canonique dans laquelle N fluctue autour d'une valeur moyenne $\overline{N}$ suite à des échanges aléatoires avec un thermostat. La variation de N envisagée ici est au contraire *contrôlée et non erratique*. Dans une telle transformation où N varie, la variation de l'énergie interne est : $dU = dW + dQ + \mu dN$ où $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,N}$ est *le potentiel chimique*, c'est à dire , la *force généralisée* associée au paramètre extérieur N .

La quantité μdN est le travail reçu par le système pour faire varier le nombre de ces particules de dN . L'énergie qu'il faut fournir pour introduire une particule supplémentaire dans le système comporte d'une part le travail $\frac{\mu dN}{dN} = \mu$ et la chaleur $dQ = T\frac{dS}{dN}$.
La pression P d'un gaz exprime la tendance du volume à augmenter. De manière analogue, le potentiel chimique exprime la tendance des particules à sortie du système, ou à y être absorbées dans une réaction chimique.
Exemples: i) Gaz parfait classique isolé : le potentiel chimique est l'énergie moyenne ($U = N\overline{\varepsilon}$) moins la chaleur par particule : $\mu = \overline{\varepsilon} - T\frac{\partial S}{\partial N}$.

exosup.com page facebook

ii) Le Gaz d'électron à $T=0K$: Le potentiel chimique est égal à l'énergie de Fermi $E_F(0)$.

Potentiel chimique et énergie de Fermi: En distribution canonique, dans une transformation sans variation des paramètres extérieurs autres que le nombre de particules N, la variation de l'énergie interne est: $dU = dQ + \mu dN$. Donc : $dS = \frac{dU}{T} - \frac{\mu}{T}dN$ (en supposant la transformation réversible). D'où : $\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{x,U}$.

En distribution grand-canonique le paramètre α est défini par : $\alpha = -\frac{1}{k}\frac{\partial S\left(\overline{E},\overline{N}\right)}{\partial \overline{N}}$.

En admettant l'équivalence entre ces deux distributions pour $N=\overline{N}$, on a : $\alpha = \beta\mu$.
Le potentiel chimique est alors identifié à l'énergie de Fermi introduite dans la statistique de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein (voir chapitre suivant).

11°) Grand-Potentiel

Soit un système en équilibre avec un thermostat avec qui il échange aussi des particules. On doit utiliser la distribution grand-canonique. On définit alors le grand potentiel analogue à l'énergie libre F par : $\boxed{\Omega(x,T,\mu) = -kT\,LogZ_G(x,T,\mu) = U - TS - \mu N}$

où x est un paramètre extérieur. L'équivalence entre distributions canonique et grand-canonique implique: $\boxed{\Omega(x,T,\mu) = F\left(x,T,\overline{N}\right) - \mu\overline{N}}$.

$\Omega(x,T,\mu)$ est un potentiel thermodynamique, donc : $d\Omega \leq \overline{X}dx - SdT - \overline{N}\,d\mu$ (l'égalité n'a lieu que pour une transformation réversible). Dans une transformation isotherme $(dT=0)$, isochore$(dV=0)$ d'un système en communication avec réservoir de particules $(d\mu=0)$, le grand-potentiel Ω ne peut augmenter. L'équilibre correspond au minimum de Ω. Ceci généralise le cas des transformations isothermes, isochores et à nombre constant de particules, pour lesquelles l'énergie libre F est le potentiel thermodynamique.

$\Omega(x,T,\mu)$ est aussi une fonction caractéristique : $\overline{X} = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial x}\right)_{T,\mu}$ $S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{x,\mu}$;

$\overline{N} = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,x}$ et $U = \Omega - T\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{x,\mu} - \mu\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,x}$.

12°) Expressions intégrales des fonctions thermodynamiques

P grandeur intensive, i.e. indépendante du volume. Or : $P = -\frac{\partial\Omega}{\partial V} = -\frac{\Omega}{V} \Rightarrow$ $\boxed{\Omega = -PV}$.

D'où les expressions intégrales : $\Omega = -PV$; $F = -PV + \mu\overline{N}$; $U = TS - PV + \mu\overline{N}$; $G = \mu\overline{N}$; et $H = TS + \mu\overline{N}$.

13°) Inégalités thermodynamiques

Soit un système tel que : $P = cste$ et $T = cste$. Pour toute variation à partir de

exosup.com page facebook

l'équilibre stable, on a $dG = dU - TdS + PdV > 0$ (1). Développons au second ordre en S et V : $dU = \frac{\partial U}{\partial S}dS + \frac{\partial U}{\partial V}dV + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}dS^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}dV^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}dSdV\right]$.Or : $\frac{\partial U}{\partial V} = -P$; $\frac{\partial U}{\partial S} = T$.

Remplaçons dans (1) dU par son expression, on a : $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}dS^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}dSdV + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}dV^2 > 0$.

Or, la théorie des formes quadratiques implique pour qu'une forme comportant deux variables dS et dV soit toujours positive, il faut que ses coefficients vérifient les deux conditions :

i) $\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V\partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \end{vmatrix} > 0$ et ii) $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0$. Or : $\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V\partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \end{vmatrix} > 0 \Leftrightarrow \begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} \end{vmatrix} < 0$. Donc :

i) $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{C_V} > 0$, ii) $\frac{\partial P}{\partial V}\frac{\partial T}{\partial S} - \frac{\partial T}{\partial V}\frac{\partial P}{\partial S} < 0 \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial V}\frac{\partial T}{\partial S} < 0$ car

$\frac{\partial T}{\partial V}\frac{\partial P}{\partial S} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)^2 < 0$ (relations de Maxwell). Donc obligatoirement : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$.

Résumé : (i) $\Rightarrow C_V > 0$, ceci résulte en fait de la concavité de l'entropie. (ii)$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$: la croissance du volume à T= Cste s'accompagne toujours d'une décroissance de la pression, (iii) Les états d'équilibre qui ne satisfont pas ces deux inégalités sont instables.

14°) Relations thermodynamiques

Soit un système dont l'équation d'état est caractérisée seulement par deux variables d'état : (P, V) ou (V, T) ou (S, V) ou (S, P).

a- Pour chaque type de transformation correspondent différents coefficients de réponse :

- Coefficients de dilatation : $\alpha^{isobare} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$; $\alpha^{isoentropique} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$.
- Coefficient de variation de la pression : $\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.
- Coefficient de compressibilité : $\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$
- Chaleurs spécifiques : $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ et $C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$.

b- Les 1er et 2ème principes imposent des contraintes sur différentes transformations (isobare, isochore, isotherme, isentropique,…)qui se traduisent par des relations entre ces coefficients de réponse. Formellement ces relations sont obtenues en imposant que les différentielles dU, dS, …soient des différentielles totales exactes (d.t.e).

Exemple : Les conditions de d.t.e pour dU, dF, dG et dH donnent les relations de Maxwell : $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$; $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$; $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$.

Une relation de $C_P - C_V$ est obtenue sachant que: $dQ = C_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = C_V dT + ldV$ avec: $dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$. Alors : $C_P - C_V = PVT\alpha\beta$ ou encore : $C_P - C_V = VT\frac{\alpha^2}{\chi}$.

exosup.com page facebook

Chapitre 5 :
DISTRIBUTION DES VITESSES DE MAXWELL

-I- Introduction : Modèle du gaz parfait.

- Considérons à T ordinaire, un gaz rare dilué. Ses N atomes se comportent comme des objets sans aucune structure et leur potentiel d'excitation est très élevé. Ils restent gelés dans l'état fondamental. Les collisions entre atomes sont des chocs élastiques.
- Ces atomes sont représentés par des points matériels de masse m (sphères dures $\Rightarrow$chocs élastiques).
- La statistique classique est une bonne approximation puisque le gaz est très dilué et la température T est élevée.
- Le libre parcours moyen (lpm) d'un atome est grand devant ses dimensions : lpm $\sim 10^{-4}\ cm$ à $T = 300K$ et $P = 1\,atm$. Les collisions sont ainsi rares. On peut négliger le potentiel d'interaction interatomique devant l'énergie totale du système.
- Cependant, le nombre de collisions $\left(\sim 10^9\ /\sec/\ molécule\ dans\ l'air\right)$ est suffisant pour permettre au gaz d'atteindre l'équilibre rapidement.
- Les chocs des atomes sur une paroi permettent des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

II- Distribution de probabilité dans l'espace des phases

1°) Densité en phase

Le gaz est supposé en équilibre thermique avec un thermostat. Il y a échange d'énergie $\Rightarrow$ distribution canonique à l'approximation classique. L'énergie : $E = \sum_{i=1}^{N} \left(\vec{P}_i^{\,2} / 2m + V(\vec{r}_i) \right)$

Habituellement $V\left(\vec{r}_i\right)$ représente l'action des parois : $V\left(\vec{r}_i\right) = \begin{cases} 0, & \text{à l'intérieur} \\ \infty, & \text{ailleurs} \end{cases}$

Dans l'espace des phases, la densité de probabilité est : $\rho\, d\Gamma = \frac{1}{Z}\, e^{-\beta E} \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r}_i\, d^3\vec{p}_i \Big/ N!h^{3N}$

2°) Calcul de la fonction de partition Z

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta E} \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r}_i\, d^3\vec{p}_i = \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \int e^{-\beta P_i^2/2m} d^3\vec{p}_i \underbrace{\int e^{-\beta V(\vec{r}_i)} d^3\vec{r}_i}_{\text{V=Volume du gaz}} .$$

$$\int e^{-\beta P_i^2/2m} d^3\vec{p}_i = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta P_i^2/2m} dp_i\right)^3 = \left(2\pi m/\beta\right)^{3/2} \;; \qquad \text{car :} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\pi/a}\,. \quad \text{Donc :}$$

$\boxed{Z = \frac{1}{N!} z^N}$ avec : $z = \frac{V}{\lambda^3}$; $\lambda = h\Big/\sqrt{(2\pi mkT)}$; où z est la fonction de partition pour un seul atome et λ est une longueur de l'ordre de la longueur d'onde associée aux atomes du gaz.

exosup.com page facebook

III- Distribution des vitesses de Maxwell.

Considérons le cas d'un seul atome ($N=1$) en équilibre avec le reste du gaz, qui joue le rôle du thermostat pour l'atome considéré. Pour cet atome, on a :

$$\rho\, d\Gamma = \frac{1}{z} e^{-\beta\varepsilon} \frac{d^3\vec{r}\, d^3\vec{p}}{h^3} \quad \text{avec} \quad \varepsilon = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{r}) \; .$$

1°) Densité de probabilité des impulsions et des vitesses

A $N=1$, l'intégration sur $\vec{r}$ donne : $f(p)\, d^3p \;\propto\; e^{-\beta P^2/2m}\, d^3p$.

Par un changement de variables on obtient : $f(\vec{v})\, d^3\vec{v} = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta p^2/2m}\, d^3\vec{v}$.

2°) Densité de probabilité de la position

L'intégration sur $\vec{p}$ donne : $f(\vec{r})\, d^3\vec{r} = \dfrac{e^{-\beta V(\vec{r})}}{\int e^{-\beta V(\vec{r})}\, d^3\vec{r}}\, d^3\vec{r}$.

Elle est constante dans la bouteille contenant le gaz et nulle en dehors. Cependant l'expression obtenue est aussi valable pour un potentiel des forces extérieures quelconques, par exemple la pesanteur. On obtient ainsi la formule barométrique : $f(\vec{r}) \propto e^{-\beta mx}$ si $V(\vec{r}) = mgx$ est le potentiel de pesanteur. Cette dernière formule donne la variation avec l'altitude x de la densité de l'atmosphère supposée en équilibre thermique.

3°) Autres distributions dérivées

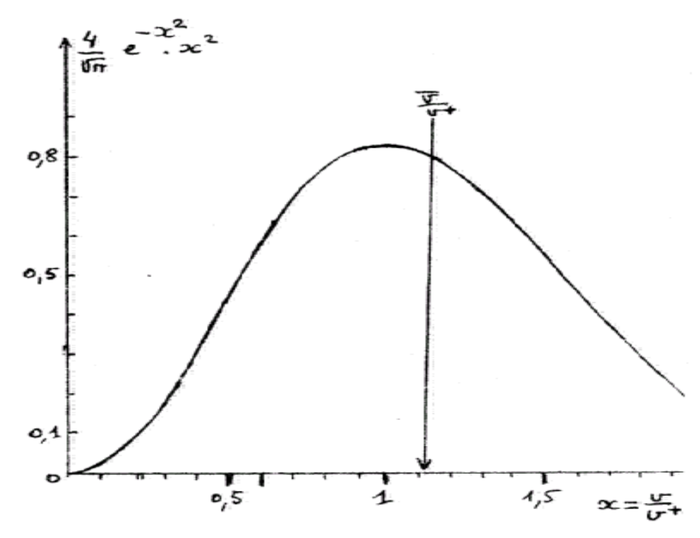
a- Distribution d'une composante de la vitesse : $f(v_z)\, dv_z = (\beta m/2\pi)^{1/2}\, e^{-\beta m v_z^2/2}\, dv_z$

Cette expression est obtenue en intégrant sur v_x et v_y .

b- Distribution du module v de la vitesse ;

c- $f(v)\, dv = (\beta m/2\pi)^{3/2}\, e^{-\beta m v^2/2}\, 4\pi v^2\, dv$: ***loi de Rayleigh***.

$f(v)\, dv \xrightarrow[v\to 0\; ;\; \infty]{} 0$ et passe par un maximum pour $v = v_+$ valeur la plus probable.



Applications : $\overline{v^2} = 3\overline{v_z^2}$; $\bar{v} = (8/\pi m\beta)^{1/2}$; $v_+ = (2/m\beta)^{1/2}$

$\bar{\varepsilon}_c = \overline{p^2}/2m = 3/2\beta$: l'énergie cinétique moyenne ne dépend pas de la nature du gaz

exosup.com page facebook

Formulaire : $I_n = \int_0^\infty x^n\, e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^{(n+1)/2}} \Gamma(\frac{n+1}{2})$; $\int_0^\infty x^n\, e^{-\mu x} dx = n!\, \mu^{-(n+1)} = \Gamma(n+1)\, \mu^{-(n+1)}$; $n \neq 0$

Γ sont des fonctions de Riemann tq: $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$; $x > 0$ de valeurs $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ et $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$.

La vitesse moyenne est du même ordre que la vitesse du son : $v_{son} = (\gamma/\beta m)^{1/2}$ où $\gamma = C_p/C_V \sim 1$. Cette vitesse est d'autant plus grande que la masse m est plus petite.

Dans une atmosphère planétaire, une proportion assez importante de molécules légères (H_2) peuvent avoir la vitesse de libération ($11 km/s$ sur terre). Ceci explique la disparition de ces molécules. C'est ainsi que toute atmosphère a disparu sur la lune.

IV- Notion de théorie cinétique des gaz.

En considérant le mouvement des molécules, on peut étudier un certain nombre de problèmes liés aux gaz. En particulier dans le cas proche de l'équilibre ; on suppose les vitesses réparties selon la distribution de Maxwell : *C'est la théorie cinétique des gaz.*

1°) <u>Effusion</u> : L'effusion est l'échappement des molécules à travers un trou de la paroi suffisamment petit pour ne pas perturber la distribution des molécules, même près du trou. (celui-ci doit avoir un diamètre $\ll$ au libre parcours moyen).

<u>Calcul approximatif du flux ϕ à travers un trou de la surface</u> :

Les molécules de vitesse $\bar{v}$ traversant un trou de surface dS pendant dt sont contenues dans un cylindre de volume : $\bar{v}\, dS\, dt$. Si n est le nombre de molécules par unité de volume (densité) ; $1/3$ d'entre elles ont à peu près leurs vitesses normales à dS dont la moitié, soit $1/6$ se dirigent vers le trou. Donc $\phi = \frac{N}{dS\, dt}$, avec $N = \frac{n}{6}\bar{v}\, dS\, dt$, s'écrit alors : $\boxed{\phi \simeq \frac{n}{6}\bar{v} \simeq \frac{\sqrt{2}}{6}\frac{n}{\sqrt{\beta m}}}$.

Ce flux dépend de la masse m des molécules. Ce fait est à la base d'un procédé de séparation isotopique (enrichissement de l'uranium en isotope 235).

2°) <u>Pression cinétique</u>

- Une molécule frappant la paroi et renvoyée par celle-ci, exerce une force sur cette paroi. La force moyenne par unité de surface est la pression exercée par le gaz sur la paroi.
- Le choc d'une molécule sur la paroi conserve son énergie cinétique moyenne et donc son impulsion. Celle-ci est $m\bar{v}$ avant choc, elle devient $-m\bar{v}$ après choc, soit une variation de $\Delta p = 2m\bar{v}$
- La pression est égale: $P = \frac{F}{ds}$. Or $F = \frac{\Delta p}{t}$ et alors $P = \frac{2m\bar{v}}{ds\ \ t}$.
- Pour N molécules, la pression est $N\,P$ soit : $N\,P \simeq 2m\bar{v}\phi = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2 \Leftrightarrow \boxed{P = \frac{2}{3}n\,\bar{\varepsilon}_c}$.

Ce résultat est indépendant de la distribution des vitesses et de la réflexion sur les parois.

exosup.com page facebook

V- Théorie cinétique des phénomènes de transport.

Le but est la description statistique simple de quelques états stationnaires de transport, tels que l'écoulement d'un gaz, les conductivités thermique et électrique d'un gaz.
Un état stationnaire est caractérisé par des grandeurs macroscopiques constantes dans le temps. Cependant, il n'y a pas équilibre thermique car il y a transfert de matière, de chaleur ou de courant au milieu extérieur qui n'est donc pas en équilibre avec le système considéré.
Nous considérerons seulement le cas d'un gaz dilué tel que les approximations suivantes soient vérifiées :

i)La durée d'une collision est négligeable devant l'intervalle de temps entre deux collisions.
ii) Les collisions à plus de deux molécules sont négligeables.
iii)L'approximation classique est valable $(\lambda \ll d)$.

1°) Temps de collision et libre parcourt moyen

- $P_k(t)$ = probabilité d'observer k collisions dans un intervalle de temps t. C'est une distribution de Poisson : $P_k(t) = e^{-\lambda t}\dfrac{(\lambda t)^k}{k!}$.

Car : i) les instants de collisions sont indépendants entre eux ;
ii) la probabilité d'observer une collision dans dt infiniment petit est $\lambda\, dt$ (infiniment petite de 1[er] ordre) ;
iii) la probabilité d'observer plus d'une collision est un infiniment petit d'ordre supérieur.
$P_0(t) = e^{-\lambda t}$ = probabilité que la molécule ne subisse aucune collision.

- Le **nombre moyen de collisions par unité** de temps est λ.

Dans un état stationnaire, λ ne varie pas, mais dépend généralement de la vitesse de la molécule.

- Soit $Q(t)dt =$ la probabilité que l'intervalle entre deux collisions d'une molécules soit compris entre t et dt : $Q(t)dt = P_0(t)P_1(t) = e^{-\lambda t}\lambda\, dt$. Soit alors : $Q(t) = \lambda e^{-\lambda t}$.
- Temps de collision $\tau =$ intervalle moyen entre deux collisions : $\tau = \int_0^\infty tQ(t)\,dt = \dfrac{1}{\lambda}$; est aussi appelé **temps de relaxation**.

Alors : $Q(t)dt = e^{-t/\tau}\, d(t/\tau)$. Soit $l = \bar{v}t$ chemin parcouru par une molécule de vitesse $\bar{v}$ entre deux collisions : $Q(l)dl = e^{-l/l_0}\, d(l/l_0)$ où : $l_0 = v\tau$ est **le libre parcours moyen**.

2°) Section efficace de collision

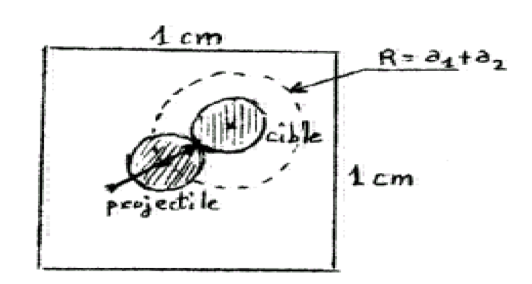
- La probabilité p de collision d'une molécule sur un parcours d est proportionnelle à la concentration n du gaz et à la distance d parcourue : $p = \sigma n d$. σ est la section efficace de collision. C'est encore la probabilité de collision quand l'épaisseur de matière traversée comporte en moyenne une molécule par unité de surface ($nd = 1$).

Remarques : (i) σ a la dimension d'une surface (c'est la surface plane que présente une molécule cible) ; (ii) Les molécules ''cibles'' sont supposées immobiles.

Modèle des sphères dures : Une sphère de rayon a_1 rencontre une sphère de rayon a_2 par unité de surface : $\sigma = \pi(a_1 + a_2)^2$. Soit

exosup.com page facebook

dans le cas où $a_1 = a_2 = \frac{d}{2}$, on a :
$\sigma = \pi d^2$.



- Section efficace et temps de collision :

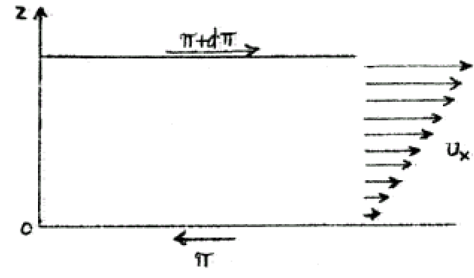
Calculons le nombre moyen λ de collisions d'une molécule considérée comme projectile, animé d'une vitesse $\vec{v_1}$. Considérons d'abord les molécules cibles, de vitesse $\vec{v_2}$. Dans le système au repos des molécules cibles, la vitesse du projectile est : $\vec{v_1} + \vec{v_2}$.
L'épaisseur du gaz traversée par le projectile et par seconde est $\left\|\vec{v_1} - \vec{v_2}\right\|$.
La densité des molécules cibles étant : $n\, f\left(\vec{v_2}\right) d^3\vec{v_2}$, donc :
le nombre de collisions d'une molécule projectile par seconde est : $n\, f\left(\vec{v_2}\right) d^3\vec{v_2}\, \sigma \left\|\vec{v_1} - \vec{v_2}\right\|$.
Intégrant sur $\vec{v_2}$ et moyennant sur $\vec{v_1}$, on a alors le nombre moyen λ de collusions par seconde : $\lambda = n \int f\left(\vec{v_1}\right) d^3\vec{v_1} \int f\left(\vec{v_2}\right) d^3\vec{v_2}\, \sigma \left\|\vec{v_1} - \vec{v_2}\right\|$. Utilisant la distribution de vitesses de Maxwell, on obtient : $\lambda = n\left(\beta m/2\pi\right)^3 \int \left\|\vec{v_1} - \vec{v_2}\right\| e^{-\beta m\left(v_1^2 + v_2^2\right)/2}\, \sigma d^3\vec{v_1} d^3\vec{v_2}$.
Soit : $\lambda = \sqrt{2}\,\sigma\, n\, \bar{v} = \tau^{-1}$ et $l_0 = \bar{v}\,\tau = \frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma\, n} \Rightarrow l_0 \simeq \frac{1}{\pi\sqrt{2}\; n d^2}$ (modèle de sphères dures).

<u>Exemple</u> : Pour l'azote à $T = 300K$ et $P = 1 atm$, on a : $d = 2.10^{-8} cm$;
$n = 2.4.10^{19} cm^{-3}$; $\bar{v} = 5.10^4 cm/s$; $\sigma = 1.2.10^{-15} cm^2$; $\lambda = 2.10^9 s^{-1}$; $l_0 = 3.10^{-5} cm$.
On vérifie sur cet exemple que la durée d'une collusion $\left(-d/\bar{v}\right) \ll \tau$: (temps de collision) ou intervalle moyen entre deux collisions.

3°) <u>Viscosité</u>

a-*<u>Définition</u>* : Le phénomène de viscosité est caractérisé , pour un écoulement permanent d'un gaz dans un tube, par :

- La vitesse d'écoulement est plus grande au centre du tube .



- Cette vitesse est nulle au voisinage immédiat des parois.

Pour simplifier, considérons un écoulement parallèle au plan Oxz avec une vitesse d'écoulement $u_x(z)$ dépendant de l'altitude z. La couche de gaz située en dessous de l'altitude z exerce une force de ralentissement sur la couche au dessus.
Soit π cette force par unité de surface (pression)normale à Oz. Au premier ordre, cette force est proportionnelle au gradient de la vitesse ($\simeq$ frottements) : $\boxed{\pi = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z}}$. η est le facteur

de viscosité du gaz. Le mouvement d'une couche située entre z et $z+dz$: La résultante des forces exercées par le gaz en dessous et au dessus est : $\pi + d\pi - \pi$, soit : $d\pi = -\eta \dfrac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} dz$. La condition de stationnarité : $d\pi = 0$ (pas d'accélération) $\Rightarrow \dfrac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} = 0$: gradient des vitesses uniforme.

b-Calcul approximatif de η :

π résulte du transfert des molécules au travers du plan horizontal de côte z par agitation thermique. La quantité de mouvement des molécules venant d'en bas, qui est en première approximation : $m u_x(z-l_0)$, est inférieure à la quantité de mouvement de celles venant d'en haut : $m u_x(z+l_0)$ (en 1ère approximation).

Supposons que le gaz est presque en état d'équilibre thermique, ceci suppose que la vitesse d'écoulement est très petite devant la vitesse moyenne des molécules à la température considérée (toujours réalisée au températures ordinaires). Le libre parcours moyen doit être aussi très petit devant l'enceinte contenant le gaz de façon à pouvoir considérer l'écoulement comme un phénomène collectif et non comme une diffusion incohérente de molécules.
Alors le nombre de molécules venant du bas ou du haut est par unité de temps : $n\bar{v}/6$. Ce qui donne pour π : $\pi = n m \bar{v}\left[u_x(z-l_0) - u_x(z+l_0)\right]/6$

Soit donc en comparant avec la force π de la définition : $\boxed{\eta = n m \bar{v}\, l_0/3}$,

ou : $\eta = n kT\tau$, ou encore : $\eta = \dfrac{1}{6^{1/2}}(mkT)^{1/2}\dfrac{1}{\sigma}$.

Remarques : i) η ne dépend pas de la pression du gaz et de sa concentration n. Quand n diminue, il y a moins de molécules traversant le plan d'altitude z ; mais celles-ci proviennent d'une distance l_0 plus grande et ont donc un excès de vitesse plus grand. Ces deux effets se compensent.
ii) η augmente avec T, contrairement au cas des liquides.

exosup.com

4°) Conductivité thermique

a-Considérons le régime permanent de transport de chaleur dans un gaz. Supposons que le gaz soit localement en équilibre thermique ; mais que la température croit avec l'altitude z : $\dfrac{\partial T}{\partial z} > 0$. La chaleur s'écoule du haut vers le bas. Au 1er ordre, le flux q de chaleur est proportionnel au gradient de température : $\boxed{q = -\kappa \dfrac{\partial T}{\partial z}}$. κ est le coefficient de conductivité thermique du gaz. La condition de stationnarité d'une couche comprise entre z et $z+dz$ est: $dq = 0$. Soit encor : $\dfrac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0$: le gradient de température est uniforme.

b-Calcul approximatif de κ :

Le nombre moyen de molécules venant du bas et traversant un plan de côte z par unité de temps est : $\dfrac{1}{6} n\bar{v}$. Ces molécules apportent une énergie moyenne : $\bar{\varepsilon}(z-l_0)$. De même, le nombre moyen de molécules venant d'en haut et traversant un plan de côte z par unité de temps est : $\dfrac{1}{6} n\bar{v}$. Elles apportent une énergie moyenne : $\bar{\varepsilon}(z+l_0)$. Le flux est donc :

exosup.com page facebook

$q = \frac{1}{6}\, n\, \bar{v}\left[\bar{\varepsilon}(z-l_0) - \bar{\varepsilon}(z+l_0)\right] = -\frac{1}{3}\, n\, \bar{v}\, l_0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial z}$. En comparant avec ce qui précède, on a : $\boxed{\kappa = \frac{1}{3}\, n\, \bar{v}\, l_0 \frac{C}{N}}$. $\frac{C}{N} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$ est la chaleur spécifique du gaz par molécule.

Remarques : (i) $\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \frac{C}{N} \frac{1}{\sqrt{2}\, n\sigma} = \frac{1}{3} \bar{v} \frac{C}{N} \frac{1}{\sigma\sqrt{2}}$ est indépendant de la pression et de la concentration. (ii) $\kappa = f\left(\sqrt{T}\right)$: κ croit comme $\sqrt{T}$ lorsque T augmente. (iii) $\frac{\kappa}{\eta} = \frac{3}{2}\frac{k}{m}$.

5°) Diffusion

a- Considérons par exemple, la diffusion dans un gaz de molécules dites marquées ; c'est à dire, ayant un noyau radioactif. On suppose négligeable la différence entre la masse de ces molécules et celle des molécules ordinaires du gaz. Supposant en plus que la concentration n des molécules marquées dépend de l'altitude z seule.

Au 1er ordre, le flux J de ces molécules est proportionnel au gradient de la concentration :

$$\boxed{J = -D\frac{\partial n}{\partial z}}$$ où D est le coefficient de diffusion.

Considérons non pas un régime permanent, mais l'évolution vers l'équilibre thermique. n varie donc avec le temps et évolue vers une constante uniforme. La conservation du nombre de molécules pour une couche de gaz comprise entre z et $z+dz$ implique l'équation: $\frac{\partial}{\partial t}(ndz) = -\,dJ$ dite : équation de diffusion. $-\,dJ$: élément de flux provoqué par la diffusion et $\frac{\partial}{\partial t}(ndz)$: élément de flux provoqué par l'évolution dans le temps. On en déduit que la concentration obéit à l'équation différentielle : $\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial z^2}}$.

b- Calcul approximatif de D :

- Le nombre moyen de molécules venant du bas et traversant un plan de côte z par unité de temps est : $\bar{v}\, n(z-l_0)/6$.
- Le nombre moyen de molécules venant d'en haut et traversant un plan de côte z par unité de temps est : $\bar{v}\, n(z+l_0)/6$.
- Le flux est donc : $\bar{v}\left[n(z-l_0) - n(z+l_0)\right]/6$.

On en déduit alors : $\boxed{D = \bar{v}\, l_0/3}$.

Rqs : (i) D est inversement proportionnel à la pression ou à la concentration n.

(ii)A pression constante D varie comme $T^{3/2}$ car $\bar{v} = \left(\frac{2}{m}kT\right)^{3/2}$ varie comme $\sqrt{T}$ et $P = nkT = cste \Rightarrow n = \frac{P}{kT}$ et $l_0 = \frac{1}{\sqrt{2}\, n\sigma} \Rightarrow l_0 = \left(\frac{k}{\sqrt{2}\, P\sigma}\right)T$; l_0 varie donc comme T.

(iii) $\frac{D}{\eta} = \frac{1}{mn} = \frac{1}{\rho}$ (ρ : masse spécifique du gaz).

6°) Conductivité électrique

exosup.com page facebook

Considérons le déplacement des ions dans un gaz sous l'effet d'un champ électrique $\vec{E}$. Au 1[er] ordre, la densité de courant $\vec{j}$ est proportionnel à $\vec{E}$: $\boxed{\vec{j} = \sigma \vec{E}}$ où σ est la conductivité électrique. Le champ $\vec{E}$ accélère les ions entre deux collisions. La vitesse s'exprime en fonction du temps θ écoulé depuis la dernière collision : $\vec{v} = \frac{e\vec{E}}{m}\theta + \vec{v}_0$ où θ a la même loi de probabilité que le temps entre deux collisions (vu précédemment).
Supposons que chaque collision restaure en moyenne les vitesses d'équilibre : $\bar{v}_0 = 0$, alors :

$$\bar{v} = \frac{eE}{m}\tau \Rightarrow j = ne\bar{v} = \frac{ne^2}{m}E\tau = \sigma E \Rightarrow \boxed{\sigma = \frac{ne^2}{m}\tau}$$: Formule de Drude

VI- Equation de transport de Boltzmann.

La fonction de distribution $f\left(\vec{r}, \vec{v}, t\right)$ peut subir des modifications dans le temps sous l'effet de plusieurs facteurs : effet d'un champ (de force), de diffusion, de collision,…
Supposons qu'à un instant t la particule de vitesse $\vec{v}$ est en position $\vec{r}$; elle est représentée dans l'espace des phases par le point $\left(\vec{r}, \vec{v}\right)$ entouré de l'élément de volume $d^3\vec{r}d^3\vec{v}$.
A , $t' = t + dt$ elle est en $\left(\vec{r}', \vec{v}'\right)$ entouré de $d^3\vec{r}'d^3\vec{v}'$ tel que :

$$\vec{r}' = \vec{r} + d\vec{r} = \vec{r} + \frac{d\vec{r}}{dt}dt = \vec{r} + \vec{v}dt \Rightarrow \vec{v}' = v + dv = \vec{v} + \frac{d\vec{v}}{dt}dt = \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}dt$$

Or, le mouvement dans le temps d'un système est une transformation canonique infinitésimale de la configuration de ce système dans l'espace des phases (voir cours de Mec. Analytique : P3). Donc le volume $d^3\vec{r}d^3\vec{v}$ de cet espace est conservé sous cette transformation.
Alors : $d^3\vec{r}d^3\vec{v} = d^3\vec{r}'d^3\vec{v}'$. On a ainsi deux cas:

a-En absence de collisions, le nombre de particules au voisinage de la particule considérée dans le temps est conservé : $\left[f\left(\vec{r}', \vec{v}', t\right) - f\left(\vec{r}, \vec{v}, t\right)\right] d^3\vec{r}d^3\vec{v} = df\, d^3\vec{r}d^3\vec{v} = 0$

$$\Leftrightarrow \left[\frac{\partial f}{\partial t}dt + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}}\frac{\partial \vec{r}}{\partial t}dt + \frac{\partial f}{\partial \vec{v}}\frac{\partial \vec{v}}{\partial t}dt \right] d^3\vec{r}d^3\vec{v} = df\, d^3\vec{r}d^3\vec{v} = 0 .$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\left[\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}}\,\vec{\nabla}_r f + \dot{\vec{v}}\,\vec{\nabla}_v f \right] = \frac{df}{dt} = 0}$$: ***Equation de Boltzmann sans collisions*** .

exosup.com page facebook

b-En présence de collisions la fonction de distribution réduite $f\left(\vec{r}, \vec{v}, t\right)$ est modifiée aussi dans le temps car ces collisions font apparaître ou disparaître des particules dans $d^3\vec{r}d^3\vec{v}$ $\Rightarrow \frac{df}{dt} \neq 0$. Donc : $\boxed{\left[\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}}\,\vec{\nabla}_r f + \dot{\vec{v}}\,\vec{\nabla}_v f\right] = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}}$: ***Equation de Boltzmann générale.***

<u>Rq</u> : (i) L'équation de Boltzmann est un cas particulier de l'équation de Liouville obtenue pour la densité totale : $\rho\left(\vec{r}, \vec{v}, t\right)$; car l'équation de Boltzmann est obtenue pour la densité réduite : $f\left(\vec{r}, \vec{v}, t\right)$.

(ii) Le terme de collisions $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ peut être obtenu en utilisant des hypothèses d'approximation. Dans l'hypothèse du temps de relaxation τ : $\boxed{\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f - f^0}{\tau}}$ où f^0 est la densité réduite de l'état d'équilibre et f est celle de l'état hors d'équilibre.

exosup.com page facebook

Chapitre 6 :

SYSTEMES DE RARTICULES IDENTIQUES ET INDEPENDANTES

I- Introduction

- Il existe des systèmes formés de particules identiques faiblement couplées tels que les gaz parfaits, les électrons de conduction des métaux, l'hélium liquide, les photons, les phonons des vibrations des solides,…. Ces particules sont représentés par des points matériels de masse m (sphères dures $\Rightarrow$ chocs élastiques).
- L'identité des particules (fermions ou bosons) conduit à tenir compte du postulat de symetrisation de la mécanique quantique .

Fermons : électrons, protons, neutrons, ν , mésons μ , He_3 , quarks,…

Bosons : photons, mésons π et k , noyaux paires, He_4 , H_2 , gluons, …

- Les conséquences de l'indiscernabilité sont importantes lorsque il y a recouvrement des fonctions d'onde des particules.

$\Rightarrow$ A la limite classique : pas de recouvrement, les particules sont discernables.

- Dans certaines conditions l'indiscernabilité peut être levée.

<u>Exemple</u> : Dans le cas des ions de Cu^{2+} dans un sel paramagnétique, la localisation de ces ions sur les sites aboutit à un très faible recouvrement des fonctions d'onde d'espace. Les ions sont alors discernés par leur localisation : la mécanique quantique se manifeste seulement par quantification du spin et du moment magnétique. Ce cas est décrit par la statistique de Maxwell-Boltzmann.

Les particules indiscernables seront décrites par les statistiques quantiques de Fermi-Dirac et Bose-Einstein.

II- Particules identiques discernables et indépendantes : Distribution de Maxwell-Boltzmann (classique)

1°) <u>Introduction</u>

Un système Σ à N particules, son hamiltonien est : $\mathcal{H} = \mathcal{H}\left(\vec{1}, \vec{2},..., \vec{N}\right) = \sum_i h_i\left(\vec{i}\right) + \sum_{i\,j} V_{i\,j}\left(\vec{i}, \vec{j}\right)$

où $h_i = h, \forall i$ (identiques) , $V_{i\,j}$ est supposé négligeable et $\vec{i} \equiv$ ensemble des coordonnées d'espace et de spin de la particule i (il peut contenir d'autres nombres quantiques pouvant spécifier la particule i tels que les moments orbitaux internes,…). Les états propres $\left|\psi\right\rangle$ de $\mathcal{H}$ sont construits à partir des états propres $\left|\psi_\lambda\left(\vec{i}\right)\right\rangle$ de $h_i = h$: $h\left|\psi_\lambda\left(\vec{i}\right)\right\rangle = \varepsilon_\lambda\left|\psi_\lambda\left(\vec{i}\right)\right\rangle$.

Une complexion de Σ est donc : $\left|\psi\left(\vec{1}, \vec{2},....., \vec{N}\right)\right\rangle = \left|\psi_{\lambda_1}\left(\vec{1}\right)\right\rangle \otimes \left|\psi_{\lambda_2}\left(\vec{2}\right)\right\rangle \otimes .... \otimes \left|\psi_{\lambda_N}\left(\vec{N}\right)\right\rangle$.

L'état quantique de chaque particule étant parfaitement connu. La valeur propre correspondante est : $E = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda$. Plusieurs particules peuvent être dans le même état. Soit

exosup.com page facebook

N_λ le nombre de particules dans l'état $|\psi_\lambda\rangle$ (nombre d'occupation de l'état $|\psi_\lambda\rangle$) d'énergie ε_λ, alors : $N = \sum_\lambda N_\lambda$ et $E = \sum_\lambda N_\lambda \varepsilon_\lambda$.

<u>*Définition*</u> : *Une configuration est par définition l'ensemble $\{N_\lambda\}$ des valeurs possibles de N_λ. Pour une configuration donnée on connaît seulement le nombre N_λ de particules dans $|\psi_\lambda\rangle$, mais on ne connaît pas lesquelles parmi N qui sont dans cet état.*

<u>Propriété</u> : Pour une configuration $\{N_\lambda\}$ il y a W complexions possibles telles que :

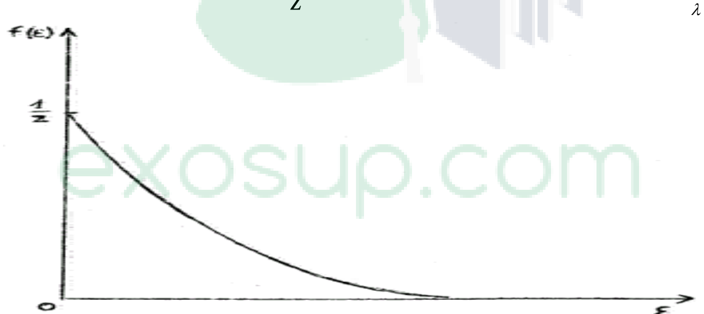
$$\boxed{W(\{N_\lambda\}) = \frac{N!}{\prod_\lambda N_\lambda !}}$$

Démonstration qualitative : $N!$ est le nombre total de permutations des N particules entre elles, qu'il faut diviser par $N_\lambda !$ permutations de particules qui sont dans le même état $|\psi_\lambda\rangle$ puisque ces $N_\lambda !$ permutations ne donnent pas une complexion de Σ différente. La division est appliquée pour tous les états $|\psi_\lambda\rangle$ possibles, d'où l'expression de $W(\{N_\lambda\})$ ci-dessus.

2°) <u>Distribution de Maxwell-Boltzmann (M-B)</u>

a- <u>Cas d'une seule particule</u>

La particule est supposée en équilibre avec un thermostat, on utilisera donc la distribution canonique. La probabilité d'occupation de $|\psi_\lambda\rangle$ d'énergie ε_λ est donnée par la loi de distribution de M-B: $f_\lambda = f(\varepsilon_\lambda) = \frac{1}{z} e^{-\beta \varepsilon_\lambda}$ avec : $z = \sum_\lambda e^{-\beta\varepsilon_\lambda}$.



- La superposition incohérente des états $|\psi_\lambda\rangle$ a pour opérateur densité : $\rho = \sum_\lambda f_\lambda |\psi_\lambda\rangle\langle\psi_\lambda|$
- Valeurs moyennes : $\bar{\varepsilon} = \sum_\lambda f_\lambda \varepsilon_\lambda$; $\overline{\varepsilon^2} = \sum_\lambda f_\lambda {\varepsilon_\lambda}^2$.
- $\rho = \frac{1}{z} e^{-\beta h}$ avec $h = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda |\psi_\lambda\rangle\langle\psi_\lambda|$.
- La connaissance de z permet de donner : $\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial Log z}{\partial\beta}$; $\sigma^2(\varepsilon) = -\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\beta}$ et $s = k\, Log z + k\beta\bar{\varepsilon}$.

<u>Remarque</u> : $\sum_\lambda$ porte sur tous les états $|\psi_\lambda\rangle$; elle peut être remplacer par $\sum_{\varepsilon_\lambda}$ à condition de tenir compte de la dégénérescence $g(\varepsilon_\lambda)$ des niveaux ε_λ. Par exemple : $\boxed{\bar{\varepsilon} = \sum_\lambda f_\lambda \varepsilon_\lambda \;\rightarrow\; \bar{\varepsilon} = \sum_{\varepsilon_\lambda} g(\varepsilon_\lambda) f_\lambda \varepsilon_\lambda}$.

b-<u>Système de N particules</u>

exosup.com page facebook

α) Les N particules sont indépendantes, donc la probabilité d'une complexion $P(C)$ est égale au produit des probabilités d'occupation de chaque particule :

$$P(C)=\frac{1}{z}e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_1}}\bullet\frac{1}{z}e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_2}}\bullet\ldots\ldots\bullet\frac{1}{z}e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_N}} \Leftrightarrow \boxed{P(C)=\frac{1}{z^N}e^{-\beta E}} \quad \text{avec :} \quad E=\sum_{\lambda}\varepsilon_{\lambda} .$$

β) L'opérateur densité de Σ : $\rho = \rho_1\otimes\rho_2\otimes\ldots\otimes\rho_N$; soit :

$\rho = \frac{1}{z}e^{-\beta h_1}\frac{1}{z}e^{-\beta h_2}\frac{1}{z}e^{-\beta h_3}\ldots\frac{1}{z}e^{-\beta h_N}=\rho = \frac{1}{z^N}e^{-\beta\sum_{i=1}^{N}h_i}$ donnant ainsi les grandeurs suivantes: La fonction de partition $Z = z^N$; l'entropie $S = \sum_{i=1}^{N}s_i = N s$ et l'énergie de Σ : $\overline{E} = N\,\overline{\varepsilon}$ telle que $\sigma^2(E) = N\sigma^2(\varepsilon)$.

γ) **Expression de $P(C)$ en fonction des nombres d'occupation N_λ.** Posons

$$x_\lambda = e^{-\beta\varepsilon_\lambda}\text{, alors: } P(C)=\frac{1}{Z}x_1^{N_1}\bullet x_2^{N_2}\bullet\ldots\bullet x_\lambda^{N_\lambda}\bullet\ldots\Leftrightarrow \boxed{P(C)=\frac{1}{Z}\prod_\lambda x_\lambda^{N_\lambda}} \Rightarrow \boxed{Z=\sum_{\{N_\lambda\}}\prod_\lambda x_\lambda^{N_\lambda}}$$

*Valeur moyenne du nombre de d'occupation : $\overline{N}_\lambda=\sum_C P(C)N_\lambda=\frac{1}{Z}\sum_C N_\lambda x_1^{N_1}\bullet x_2^{N_2}\bullet\ldots\bullet x_\lambda^{N_\lambda}\bullet\ldots$

$=\frac{1}{Z}x_\lambda\frac{\partial}{\partial x_\lambda}\sum_C x_1^{N_1}\bullet x_2^{N_2}\bullet\ldots\bullet x_\lambda^{N_\lambda}\bullet\ldots$. Soit : $\boxed{\overline{N}_\lambda = x_\lambda\frac{\partial\, Log\, Z}{\partial x_\lambda}}$. Soit encore : $\overline{N}_\lambda = \frac{N}{z}e^{-\beta\varepsilon_\lambda}$: ***M-B***.

*Fluctuations de N_λ : $\boxed{\sigma^2(N_\lambda) = x_\lambda\frac{\partial\,\overline{N}_\lambda}{\partial x_\lambda}}$, soit : $\sigma^2(N_\lambda) = N f_\lambda(1-f_\lambda)$.

<u>Conclusions</u> :i) La population $\overline{N}_\lambda$ d'un état $|\psi_\lambda\rangle$ décroît exponentiellement avec l'énergie.

ii)Les fluctuations relatives de cette population deviennent négligeables pur N grand.

II- Particules identiques et indiscernables - fermions et bosons -

1°) <u>Introduction</u>

a) ***Principe de Pauli*** : *La fonction d'onde de N particules doit être symétrique ou antisymétrique, par rapport à toute permutation de ces particules entre elles.*

- *Elle est symétrique pour des particules de spin entier : Les bosons.*
- *Elle est antisymétrique pour des particules de spin demi-entier : Les fermions.*

b) ***Conséquences du principe de Pauli*** *:*

i) Deux fermions ne peuvent être dans le même état $\Rightarrow$ les valeurs possibles de N_λ sont :

$$N_\lambda=\begin{cases}0,\,1 & pour\quad fermions\\ 0,\,1,\,2,\ldots & pour\quad bosons\end{cases}$$

ii) Dans les deux cas, il y a une complexion $|\{N_\lambda\}\rangle$ pour une configuration $\{N_\lambda\}$ donnée.

exosup.com page facebook

En symétrisant les $N!$ fonctions d'onde $\left|\psi\left(\vec{1}, \vec{2}, \ldots, \vec{N}\right)\right\rangle$ de Σ, on obtient les fonctions d'onde $\left|\{N_\lambda\}\right\rangle$ de N particules (bosons ou fermions) :

$$\left|\{N_\lambda\}\right\rangle = \left|\psi_{Bosons}\right\rangle = \left[W\left(\{N_\lambda\}\right)\right]^{-\frac{1}{2}} \sum_P P\left|\psi\left(\vec{1}, \vec{2}, \ldots, \vec{N}\right)\right\rangle = \left(N!/\prod_\lambda N_\lambda!\right)^{-\frac{1}{2}} \sum_P P\left|\psi\left(\vec{1}, \vec{2}, \ldots, \vec{N}\right)\right\rangle$$

$$\left|\{N_\lambda\}\right\rangle = \left|\psi_{Fermins}\right\rangle = \left[W\left(\{N_\lambda\}\right)\right]^{-\frac{1}{2}} \sum_P \varepsilon_P P\left|\psi\left(\vec{1}, \vec{2}, \ldots, \vec{N}\right)\right\rangle = (1/N!)^{\frac{1}{2}} \sum_P \varepsilon_P P\left|\psi\left(\vec{1}, \vec{2}, \ldots, \vec{N}\right)\right\rangle$$

P désigne les permutations des N particules et $\varepsilon_P = \pm 1$ désigne la parité de la permutation P.

2°) Statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein

a- Probabilité d'une complexion.

Nous utilisons ici la distribution grand canonique (pour couvrir le cas général où il y a échange d'énergie et de matière avec le milieu extérieur).

- Les complexions $\left|C\right\rangle = \left|\{N_\lambda\}\right\rangle$ forment la base de l'espace de Fock de Σ ; leur probabilité est : $P(C) = \dfrac{1}{Z_G} e^{\sum_\lambda (\alpha - \beta\varepsilon_\lambda) N_\lambda}$ où $N = \sum_\lambda N_\lambda$ et $E = \sum_\lambda N_\lambda \varepsilon_\lambda$.
- Posons $x_\lambda = e^{\alpha - \beta\varepsilon_\lambda}$, $P(C)$ s'écrit aussi : $\boxed{P(C) = \dfrac{1}{Z_G}\prod_\lambda x_\lambda^{N_\lambda}}$.
- La fonction de partition est : $\boxed{Z_G = \prod_\lambda \left(1 + \eta x_\lambda\right)^\eta}$ avec : $\eta = \begin{cases} 1 & pour\ fermions \\ -1 & pour\ bosons \end{cases}$

En effet : $Z_G = \sum_{\{N_\lambda\}} e^{\sum_\lambda (\alpha - \beta\varepsilon_\lambda) N_\lambda} = \sum_{\{N_\lambda\}} \left(\prod_\lambda x_\lambda^{N_\lambda}\right)$ soit :

$$\sum_{N_1}\sum_{N_2}\ldots\sum_{N_1}\ldots\left(x_1^{N_1} \bullet x_2^{N_2} \bullet \ldots\ldots\bullet x_\lambda^{N_\lambda} \bullet ..\right) = \left(\sum_{N_1} x_1^{N_1}\right)\left(\sum_{N_2} x_1^{N_2}\right)\ldots\left(\sum_{N_1} x_\lambda^{N_\lambda}\right)\ldots = \prod_\lambda \left(\sum_{N_\lambda} x_\lambda^{N_\lambda}\right).$$

Or : $$\sum_{\{N_\lambda\}} x_\lambda^{N_\lambda} = \begin{cases} 1 + x_\lambda & pour\ fermions\ (N_\lambda = 0, 1) \\ \left(1 - x_\lambda\right)^{-1} & pour\ bosons\ \ (N_\lambda = 0, 1, 2, 3, \ldots) \end{cases}$$

Finalement : $$Z_G = \prod_\lambda \left(1 + \eta x_\lambda\right)^\eta \quad avec \quad \eta_{F-D\ ,\ B-E} = \pm 1 .$$

b-Valeur moyenne des nombres d'occupation N_λ - Fonctions de distribution de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein :

On remarque que $P(C)$ en fonction de N_λ a la même forme que $P(C)$ en distribution de Maxwell-Boltzmann $\Rightarrow$ N_λ aura la même forme : $\overline{N}_\lambda = x_\lambda \dfrac{\partial Log\, Z}{\partial x_\lambda}$. Soit :

$$\overline{N}_\lambda = x_\lambda \frac{\partial}{\partial x_\lambda}\sum_\lambda Log\left(1 + \eta x_\lambda\right)^\eta = \eta x_\lambda \frac{\partial}{\partial x_\lambda}\sum_\lambda Log\left(1 + \eta x_\lambda\right)$$

$$= \eta\, x_\lambda \frac{\eta}{1 + \eta x_\lambda} = \frac{x_\lambda}{1 + \eta x_\lambda} = \frac{1}{x_\lambda^{-1} + \eta}$$

Soit encore : $\overline{N}_\lambda = f\left(\varepsilon_\lambda\right) = \dfrac{x_\lambda}{1 + \eta x_\lambda}$ où : $x_\lambda = \dfrac{f_\lambda}{1 - \eta f_\lambda}$.

Les ***distributions de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein***: $\boxed{f(\varepsilon) = \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + \eta}}$; $\eta_{F-D\ ,\ B-E} = \pm 1$

exosup.com page facebook

Remarques : i) $f(\varepsilon)$ joue le rôle de la distribution des vitesses pour un gaz parfait quantique. $\mu = \dfrac{\alpha}{\beta} = \varepsilon_F(0) + O(T^2)$ (pour métaux et semi-conducteurs). ε_F : énergie de Fermi.

ii) Toutes les grandeurs thermodynamiques de Σ s'expriment en fonction de f_λ, puisque

$$LogZ_G = \eta \sum_\lambda Log(1 + \eta x_\lambda) = -\eta \sum_\lambda Log(1 - \eta f_\lambda) .$$

c-***Statistique de Fermi-Dirac***: $\eta = +1$, donc : $f_\lambda = \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} = f(\varepsilon_\lambda)$

Propriétés de $f(\varepsilon_\lambda)$:

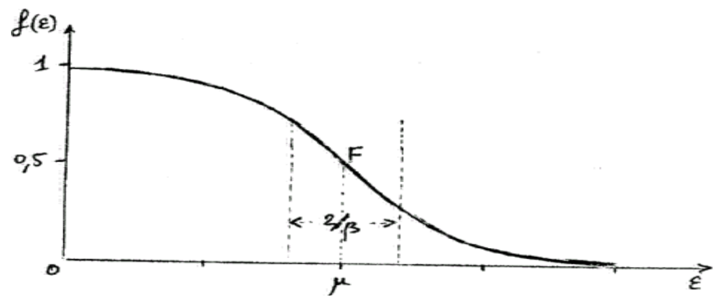
α) Soit $P_\lambda(1) =$ probabilité d'avoir une particule dans $|\psi_\lambda\rangle$ alors :

$$f_\lambda = \overline{N}_\lambda = \sum_\lambda P_\lambda N_\lambda = 1.P_\lambda(1) + 0.P_\lambda(0) = P_\lambda(1).$$

Ainsi f_λ est aussi la probabilité d'occupation de l'état $|\psi_\lambda\rangle$.

β) $f(\varepsilon)$ présente un point d'inflexion F à l'énergie de Fermi : $\mu = \varepsilon$.
Le domaine de $f(\varepsilon)$ décroît rapidement à une largeur de $2/\beta = 2kT$.

Définition : On définit la température de Fermi T_F par : $\mu = kT_F$.



A $T = 0K$, tous les états $|\psi_\lambda\rangle$ tels que : $\varepsilon_\lambda < \mu$ sont occupés ($\Rightarrow P_\lambda(1) = 1$) et tous les états $|\psi_\lambda\rangle$ avec $\varepsilon_\lambda > \mu$ sont inoccupés ($\Rightarrow P_\lambda(1) = 0$).
Quand $T \nearrow$, le gaz de Fermi reçoit de l'énergie et les états $|\psi_\lambda\rangle$ d'énergie $\varepsilon_\lambda < \mu$ se dépeuplent au bénéfice de ceux d'énergie $\varepsilon_\lambda > \mu$. C'est ce que traduit l'aplatissement du genou de $f(\varepsilon)$.

γ) Symétrie particule-trou d'un gaz de Fermi **:** L'absence d'une particule dans $|\psi_\lambda\rangle$ est interprété par la présence d'un trou dans cet état (et inversement). Or $f(\varepsilon)$ est symétrique par rapport au point $F\left(\mu, \frac{1}{2}\right)$. En effet, si on prend $\mu = 0$ (origine) $\Rightarrow f(\varepsilon) = \dfrac{1}{e^{\beta\varepsilon} + 1}$
et $f(-\varepsilon) = 1 - f(\varepsilon)$. Autrement dit : un trou d'énergie ε, par rapport à l'origine $\mu = 0$, a une probabilité $1 - f(\varepsilon)$ qui est égale à $f(-\varepsilon)$ probabilité d'une particule d'énergie $-\varepsilon$. De ce point de vue : ''***un trou d'énergie ε, est équivalent à une particule d'énergie relative*** $-\varepsilon$ ''.

exosup.com page facebook

d- ***Statistique de Bose-Einstein :*** $\eta = -1 \Rightarrow f_{B-E}(\varepsilon) = \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$.

Propriétés de $f(\varepsilon)$:

α) Le potentiel chimique des bosons est négatif $\mu < 0$ pour $\varepsilon = 0$ (énergie minimum) alors que pour la distribution de Fermi-Dirac : μ peut être ≥ 0 ou < 0.

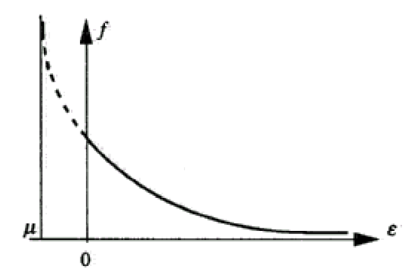
En effet, $f(\varepsilon)$ doit être $\geq 0 \Rightarrow e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1 \geq 0 \ \forall \varepsilon . \Rightarrow e^{-\beta\varepsilon} > 1 \Leftrightarrow e^{\beta\varepsilon} < 1 \Leftrightarrow \mu < 0$.

β) $\varepsilon > \mu$.

En effet, $f(\varepsilon)$ donne la répartition moyenne des particules dans les différents états ; elle n' a de sens ici que pour : $\varepsilon > \mu$.

γ) Le phénomène de ***''condensation de Bose''***.

A $T = 0K$, toutes les particules sont dans l'état fondamental d'énergie $\varepsilon = 0$. Dans le voisinage de $T = 0K$, une partie importante du gaz de bosons peut encore se trouver dans l'état fondamental.



e- ***Etude des deux statistiques***

α) Fluctuations : $N = \sum_{\lambda} N_{\lambda} \Rightarrow \overline{N} = \sum_{\lambda} f_{\lambda}$ et

$$\sigma^2(N_\lambda) = x_\lambda \frac{\partial \overline{N}_\lambda}{\partial x_\lambda} \Leftrightarrow \sigma^2(N_\lambda) = f_\lambda(1 - \eta f_\lambda) \Rightarrow \frac{\sigma^2(N_\lambda)}{\overline{N}_\lambda^2} = \begin{cases} 1 + f_\lambda^{-1} \ pour\ B-E \\ -1 + f_\lambda^{-1} pour\ F-D \end{cases}$$

Les fluctuations relatives ne s'annulent pas $\forall$ le nombre total de bosons ; ceci résulte des échanges de particules avec le milieu extérieur. Cependant pour un gaz de fermions, les fluctuations $\sigma^2(N_\lambda)$ sont nulles pour les états certainement vides ($f_\lambda = 0$) et certainement occupés ($f_\lambda = 1$). Pour les bosons ces fluctuations sont nulles pour les états certainement vides ($f_\lambda = 0$) uniquement.

β) Energie et entropie- Grandeurs thermodynamiques

- $E = \sum_{\lambda} N_\lambda \varepsilon_\lambda = \sum_{\lambda} f_\lambda \varepsilon_\lambda$
- $\Omega = -kT\,Log\,Z_G$, or $LogZ_G = -\eta \sum_{\lambda} Log(1 - \eta f_\lambda) \Rightarrow \boxed{\Omega = kT\eta \sum_{\lambda} Log(1 - \eta f_\lambda)}$.
- L'entropie : $\boxed{S = -k \sum_{\lambda} \left[f_\lambda Log f_\lambda + \eta(1 - \eta f_\lambda) Log(1 - \eta f_\lambda) \right]}$.

En effet : $S = \dfrac{1}{T}\left[\overline{E} - \Omega - \mu \overline{N}\right] = \dfrac{1}{T} \sum_{\lambda} \left[f_\lambda \varepsilon_\lambda - kT\eta Log(1 - \eta f_\lambda) - \mu f_\lambda \right]$; or :

$$f_\lambda = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + \eta} \Rightarrow e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} = \frac{1 - \eta f_\lambda}{f_\lambda} \Leftrightarrow \beta\varepsilon_\lambda = \beta\mu + Log(1 - \eta f_\lambda) - Log f_\lambda \Leftrightarrow$$

$$\varepsilon_\lambda = \mu + kTLog(1 - \eta f_\lambda) - kTLog f_\lambda$$

exosup.com page facebook

$$S = \frac{1}{T}\sum_{\lambda}\left[f_\lambda\left(\mu + kTLog\left(1-\eta f_\lambda\right) - kTLogf_\lambda\right) - kT\eta\, Log\left(1-\eta f_\lambda\right) - \mu f_\lambda\right]$$

$$= \frac{1}{T}\sum_{\lambda}\left[kT\left(f_\lambda - \eta \right)Log\left(1-\eta f_\lambda\right) - kT\, f_\lambda Logf_\lambda\right] = -k\sum_{\lambda}\left[\left(f_\lambda - \eta \right)Log\left(1-\eta f_\lambda\right) - f_\lambda Logf_\lambda\right]$$

$$= -k\sum_{\lambda}\left[f_\lambda Logf_\lambda + \eta\left(1-\eta f_\lambda\right)Log\left(1-\eta f_\lambda\right)\right]$$

On retrouve alors la relation de shannon pour l'entropie d'un gaz de Fermi avec f_λ probabilité d'occupation de l'état $\left|\psi_\lambda\right\rangle$ par une particule et $\left(1 - f_\lambda\right)$ par un trou.

Remarque : Comme en statistique de Maxwell-Boltzmann : $\sum_\lambda \to \sum_{\varepsilon_\lambda} g\left(\varepsilon_\lambda\right)$; où $g\left(\varepsilon_\lambda\right)$ est la dégénérescence des niveaux ε_λ.

γ)Approximation des grands volumes

Dans la pratique les dimensions des systèmes étudiés sont macroscopiques. Les niveaux ε_λ sont très serrés ; les sommes discrètes peuvent être approximées par des intégrales :

$$\boxed{\sum_\lambda \to \sum_{\varepsilon_\lambda} g\left(\varepsilon_\lambda\right) \to \int g\left(\varepsilon\right)\mathcal{D}\left(\varepsilon\right)d\varepsilon}$$

Exemple :

$$\overline{N} = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} g\left(\varepsilon\right)\mathcal{D}\left(\varepsilon\right)f\left(\varepsilon\right)d\varepsilon \quad \text{et} \quad \overline{E} = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} g\left(\varepsilon\right)\mathcal{D}\left(\varepsilon\right)f\left(\varepsilon\right)\varepsilon\, d\varepsilon .$$

$\mathcal{D}\left(\varepsilon\right) = \dfrac{dW}{d\varepsilon}$ est la ***densité des niveaux d'énergie*** (nombre de niveaux dans un intervalle unité d'énergie); W est le nombre d'états d'une particule dans l'espace des phases Ω et ε_0 est l'énergie de l'état fondamental.

<u>Application</u> : Gaz de particules libres (fermions ou bosons).

i) Densité d'état : Pour une particule, on a :

$$W = \int d\Gamma = \frac{1}{h^3}\int d^3\vec{p}\, d^3\vec{r} = \frac{1}{h^3}\int dp_x dp_y dp_z \underbrace{\int d^3\vec{r}}_{V} = \frac{V}{h^3}\int dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3}\int 4\pi\, p^2 dp$$

Or, pour une particule libre : $\varepsilon = \dfrac{p^2}{2m} = \dfrac{2}{2m}\left(p_x^{\,2} + p_y^{\,2} + p_z^{\,2}\right)$. Donc :

$$W = \frac{4\pi\, p^3 V}{3(2\pi\hbar)^3} = \frac{4V\pi\left(2m\varepsilon\right)^{3/2}}{3(2\pi\hbar)^3} = \frac{V\left(2m\varepsilon\right)^{3/2}}{6\pi^2\hbar^3} \qquad \Rightarrow \boxed{\mathcal{D}\left(\varepsilon\right) = \frac{dW}{d\varepsilon} = \frac{V}{4\pi^2}\left(2m/\hbar^2\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}} .$$

Remarque : On démontre donc généralement que $\mathcal{D}\left(\varepsilon\right)$ ne dépend ni de la forme du puits, ni des conditions aux limites sur ses bords ; et ceci dans la limite des grands volumes.

ii) Le nombre $\overline{N}$ (et concentration $n = \dfrac{\overline{N}}{V}$) des particules ; on pose $\varepsilon_0 = 0$:

$$\overline{N} = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} g\left(\varepsilon\right)\mathcal{D}\left(\varepsilon\right)d\varepsilon = \overline{N} = \int_0^{\infty} g\left(\varepsilon\right)\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\,\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + \eta}d\varepsilon \quad \Rightarrow$$

$$n = \frac{g}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + \eta}d\varepsilon$$

iii) Densité d'énergie : Le même calcul donne :

$$u = \frac{\overline{E}}{V} = \frac{g}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + \eta}d\varepsilon$$

exosup.com page facebook

Si on change la variable $\varepsilon \to \beta\varepsilon = x$, alors : $n = \frac{g}{4\pi^2}\left(\frac{2mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\alpha}+\eta}dx$ et

$$u = \frac{g}{4\pi^2}\left(\frac{2mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2} kT\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\alpha}+\eta}dx \ .$$

Formules donnant le potentiel chimique μ : $n = n_0(m)F_{1/2}(\alpha)$ et $u = \frac{3}{2}n_0(m)kT\,F_{3/2}(\alpha)$

où : $n_0(m) = g\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{3/2}\lambda^{-3}$ et $\lambda = h(3mkT)^{-\frac{1}{2}}$ = longueur d'onde associée à une particule

de masse m et d'énergie cinétique $\frac{3}{2}kT$.

$$\boxed{F_n(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(n+1)}\int_0^\infty \frac{x^n}{e^{x-\alpha}+\eta}dx}$$

sont appelées moments d'ordre n de la distribution de Fermi ou encore intégrale de Fermi.

iv) <u>On peut aussi calculer</u>, par le même procédé, toutes les autres propriétés du gaz de particules élémentaires de Fermi et de Bose ; en particulier le grand potentiel :

$$\Omega = \eta kT\sum_\lambda Log(1-\eta f_\lambda) = \eta kT\int_0^\infty g(\varepsilon)\mathcal{D}(\varepsilon)Log(1-\eta f(\varepsilon))d\varepsilon$$. Soit :

$$\Omega = -\eta kTg\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \varepsilon^{1/2}Log\left(1+\eta e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right)d\varepsilon = -\frac{2}{3}\underbrace{g\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+\eta}d\varepsilon}_{\overline{E}} .$$

Or : $\Omega = -PV$; donc : $\boxed{PV = \frac{2}{3}\overline{E}}$: relation qui est aussi satisfaite dans le cas de la distribution de Maxwell-Boltzmann. En effet, la valeur de Boltzmann de PV est $PV = NkT \Leftrightarrow \overline{E} = \frac{3}{2}NkT$. On retrouve ainsi la relation de Clapeyron.

f- <u>Limite classique</u>

Si $\alpha \ll 0$, les distributions statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein f_λ deviennent : $f_\lambda = f(\varepsilon_\lambda) \simeq e^{-\beta(\varepsilon_\lambda-\mu)} = e^{\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}$, $\forall\ \varepsilon_\lambda > 0$ qui seront identiques à la distribution de Maxwell-Boltzmann : $\overline{N}_\lambda = f(\varepsilon_\lambda) = \frac{N}{z}e^{-\beta\varepsilon_\lambda}$ avec la condition de normalisation : $\frac{N}{z} = e^\alpha = a(\alpha)$.

<u>Conclusion</u> *: A la condition $\alpha \ll 0$ ou $N \ll z$ (ou encore $a(\alpha) \ll 1$), les trois statistiques F-D, B-E et M-B sont identiques. Ceci veut dire que la limite classique est obtenue pour les trois statistiques quand $\alpha \ll 0$ ou $N \ll z$ (ou encore $a(\alpha) \ll 1$).*

On vérifie bien que $\alpha \ll 0$ correspond bien à la limite classique $\lambda \ll d$ ou $n \ll n_Q = \left(\frac{3mkT}{h^2}\right)^{3/2}$ (limite de validité de la mécanique classique). En effet : $\alpha \ll 0 \Rightarrow$

exosup.com page facebook

$F_n(\alpha) \simeq e^{\alpha} \Rightarrow n \ll n_0$ (car $n = n_0(m) F_{1/2}(\alpha)$ avec $n_0(m) = g\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{3/2} \lambda^{-3}$ et $\lambda = h(3m\,kT)^{-\frac{1}{2}}$) $\Rightarrow$($n \ll \left(\frac{3mkT}{h^2}\right)^{3/2}$ ou $\lambda \ll d$).

Ainsi la condition $\alpha \ll 0$ est satisfaite quand la concentration n est faible et la température T est grande (les effets quantiques sont alors négligeables et on utilise la distribution de M-B).

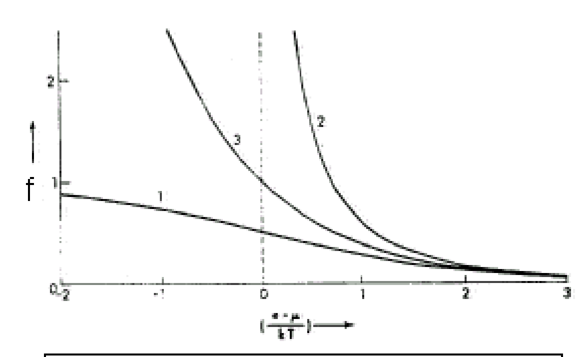


Fig. : La distribution f pour particules libres : Fermions (1); Bosons (2) et Maxwell-Boltzman (3)

Définition : *Un système de particules identiques et indépendantes est appelé **gaz dégénéré** si l'approximation classique n'est pas valable, c'est à dire : $\alpha \geq 0$ ou $n \gg n_Q$. Au contraire à la limite classique, il est appelé **gaz non dégénéré**, ou gaz parfait classique* $(\alpha \ll 0)$.

Ne pas confondre la dégénérescence d'un gaz avec la dégénérescence des niveaux d'énergie !!

Remarques : (1) En statistique de M-B à la limite classique, on a : $\overline{N}_\lambda = \frac{N}{z} e^{-\beta\varepsilon_\lambda} \ll 1 \Rightarrow$ Les complexions les plus probables C_+ sont celles telles que : $N_\lambda = 0$ *ou* 1 . En négligeant les probabilités des autres configurations, la fonction de partition du système est approximativement :

$Z \simeq \sum_{C_+} W(\{N_\lambda\}) x_1^{N_1} \bullet \ldots\ldots \bullet x_\lambda^{N_\lambda} \bullet \ldots$ avec $W(\{N_\lambda\}) = N!$ car ici $N_\lambda = 0$ *ou* 1. Soit donc : $Z \simeq N! \sum_{C_+} e^{-\beta\varepsilon}$. En fait, si les particules sont indiscernables, il faut diviser par $N!$ car les $N!$ complexions ne sont pas distinctes, alors : $Z = \frac{z^N}{N!} \simeq \sum_{C_+} e^{-\beta\varepsilon}$.

La grande fonction de partition en statistique de M-B à la limite classique est pour des particules indiscernables : $Z_G = \sum_N e^{\alpha N} Z_N = \sum_N \frac{z^N}{N!} e^{\alpha N} = \sum_N \frac{(ze^{\alpha})^N}{N!} = \exp(ze^{\alpha}) \Rightarrow Z_G = \exp(ze^{\alpha}) \Leftrightarrow Log Z_G = ze^{\alpha}$.

On vérifie qu'elle est identique à la grande fonction de partition des statistique de F-D et B-E, pour $\alpha \ll 0$.

iii) *Phénomène de condensation de Bose* :

$$N_\lambda = f(\varepsilon_\lambda) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} - 1} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_\lambda - \alpha} - 1} = \frac{1}{A(\alpha) e^{\beta\varepsilon_\lambda} - 1} \quad \text{où} \quad A(\alpha) = e^{-\alpha} = a^{-1}(\alpha) .$$

- $a(\alpha) \ll 1$ pour T grande et n faible (limite classique).
- Quand $T \searrow$ (et tend vers 0) et n forte, $a(\alpha) \nearrow$ et donc $a(\alpha) \searrow$ et alors pour l'état fondamental ($\varepsilon_0 = 0$) $\Rightarrow N_0 = \frac{1}{A(\alpha) - 1} \nearrow$.

exosup.com page facebook

Ainsi quand $a(\alpha)\searrow$ et devient $<1 \Rightarrow N_0 < 0$ ce qui est impossible. Donc $a(\alpha)$ admet 1 comme valeur limite (critique) et alors N_0 devient ∞. Mais $N_{0,\max} = N \Rightarrow \lim\limits_{T\to 0} A(\alpha) = 1$ et $A(\alpha) \neq 1 \Rightarrow A(\alpha) = 1+\varepsilon$ avec $\varepsilon \xrightarrow[T\to 0]{} 0$. Ainsi :

$$T \to 0 \quad \Rightarrow \begin{cases} N_0 \to N \\ N_{\lambda\neq 0} = \dfrac{1}{(1+\varepsilon)e^{\beta\varepsilon_\lambda} - 1} \underset{T\to 0}{\simeq} e^{-\beta\varepsilon_\lambda} \to 0 \end{cases}$$

Les états excités sont pratiquement vides ; la plus grande partie des particules se trouve ainsi condensée dans l'état fondamental : ''condensation de Bose''.

IV- Application aux électrons de conduction dans les métaux

1°) Introduction

Quelque 75 éléments chimiques sont des métaux (dans les conditions normales).
Ils possèdent des propriétés communes :

- Une faible résistivité : $\rho < 10^{-4}\,\Omega cm$ $(\rho \propto T)$
- Une grande conductivité thermique : κ
- Vérifient la loi de Weidmann-Franz : $\kappa = LT\sigma$ (approximativement) où $L = \dfrac{\pi^2}{3}\left(\dfrac{k}{e}\right)^2$ est le nombre de Lorentz et $\sigma = \rho^{-1}$
- Un grand pouvoir réflecteur de la lumière
- Une grande ductilité (ou malléabilités).

Ces propriétés sont dues au type de liaisons des atomes du cristal :

Liaison métallique : Les électrons de valence perdus par les atomes ionisés forment un gaz. Ces électrons ne sont pas localisés dans le cristal : ils ne sont pas liés seulement à quelques ions mais à l'ensemble du cristal. Inversement ces électrons sont responsables de la cohésion du cristal.

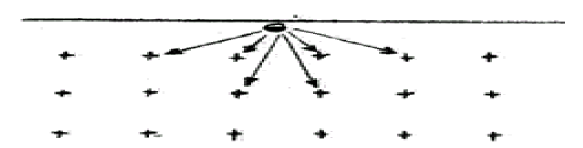
Exemple : Na a un seul électron de valence : $Na \to 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1$. Dans un cristal de Na les N électrons de valence de la couche $3s$ sont liés à l'ensemble du cristal ; alors que les 10 électrons ($1s^2\,2s^2\,2p^6$) internes d'un atome lui restent attachés (électrons liés à l'atome).

2°) Modèle du gaz d'électrons libres (Théorie de Sommerfeld)

Certaines propriétés des métaux s'expliquent bien par le modèle dit d'électrons libres basé sur les hypothèses suivantes :

i)Les N électrons de valence interagissent faiblement entre eux ; ils se meuvent indépendamment les uns des autres dans le potentiel moyen créé par les ions et les autres électrons.

ii) Les variations spatiales de ce potentiel sont négligeables. Cependant la résultante des forces dues aux ions est grande (à la surface) et est dirigée à l'intérieur du cristal : les électrons de valence sont libres dans un puits de potentiel limité par la surface.



iii) Les électrons de valence suivent la statistique de Fermi-Dirac. Ils sont responsables de la conductivité électrique : Ils sont appelés aussi '' électrons de conduction'' ; ils forment un *gaz quantique parfait* : gaz de Fermi.

exosup.com page facebook

a- Niveaux d'énergie des électrons libres

- Le puits de potentiel est supposé cubique de côté L.
- La fonction d'onde d'un électron libre (indépendante de t) est :

$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ d'énergie : $\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$ (dépend du vecteur d'onde $\vec{k}$).

- Les conditions aux limites du puits $\Rightarrow$ les valeurs possibles de $\vec{k}$ et de ε . Par exemple, dans le cas des conditions de périodicité on a:

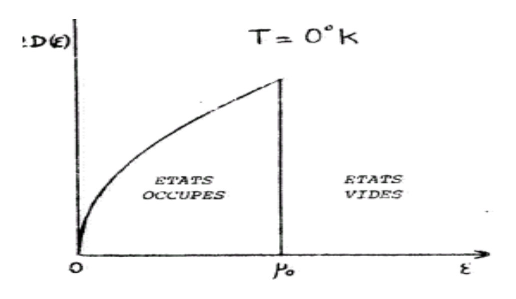
$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{L}} = 1 \Rightarrow \begin{cases} k_i = \frac{2\pi}{L} n_i \ ; \ i = x, y, z \ et \ n_i \in \mathbb{N} \\ \varepsilon_i = (2\pi)^2 \frac{\hbar^2}{2mL} n^2; \ n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \end{cases}$$

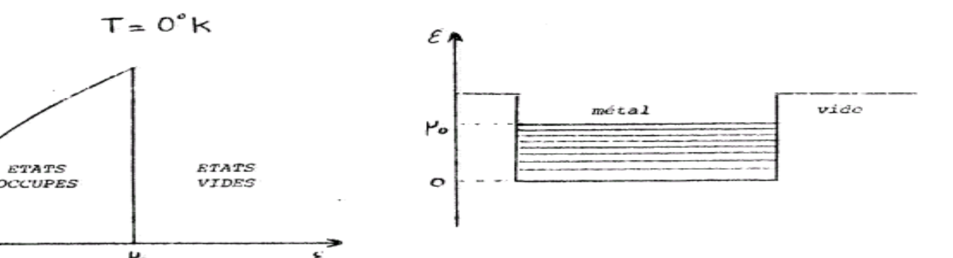
b- Densité des niveaux : $\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2}\left(2m/\hbar^2\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$.

3°) Etude du gaz d'électrons libres

Les électrons sont des fermions $\Rightarrow N_\lambda = f(\varepsilon_\lambda) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1}$.

a- **A** $T = 0K$: $\forall n$ les états $|\psi_n\rangle$ sont vides pour $\varepsilon_n > \mu_0$ et occupés pour $\varepsilon_n < \mu_0$.





i)Le potentiel chimique μ_0 est déterminé par : $N = 2\int_0^{\mu_0} \mathcal{D}(\varepsilon)\, d\varepsilon$ = nombre total d'électrons avec: $g = 2 = 2s + 1$ est la dégénérescence de spin $\Rightarrow$ $\boxed{\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n_e\right)^{\frac{3}{2}}}$

($\mu_0 \approx$ qq eV) $n_e = \frac{N}{V}$ est la concentration des électrons.

ii) L'énergie du gaz : $E_0 = 2\int_0^{\mu_0} \mathcal{D}(\varepsilon)\, \varepsilon\, d\varepsilon$ soit : $E_0 = \frac{V}{5\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \mu_0^{\frac{5}{2}}$

$\Rightarrow \bar{\varepsilon}_0 = \frac{E_0}{N} = \frac{3}{5}\mu_0 = \frac{3}{5} k T_F$: énergie moyenne par électron.

$\boxed{T_F = \frac{\mu_0}{k}}$ est la température de Fermi qui est de l'ordre de $10^4\ K$.

Cette énergie (T_F) est purement cinétique et elle est importante, contrairement au gaz parfait classique pour qui elle est nulle. Ceci résulte du principe d'exclusion de Pauli interdisant plus

exosup.com page facebook

d'un électron sur chaque niveau et donc oblige les électrons à se répartir sur les $\frac{N}{2}$ niveaux les plus bas à $T = 0K$: *la dégénérescence du gaz est totale*.

iii) La pression du gaz : $P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial LogZ_G}{\partial V} = \frac{1}{\beta}\sum_\lambda \frac{\partial LogZ_G}{\partial x_\lambda}\frac{\partial x_\lambda}{\partial V}$ avec $x_\lambda = e^{\alpha - \beta\varepsilon_\lambda}$.

$P = -\sum_\lambda \underbrace{x_\lambda \frac{\partial LogZ_G}{\partial x_\lambda}}_{\bar{N}_\lambda}\frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial V} = -\sum_\lambda N_\lambda \frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial V}$. Or, $\frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial V} = -\frac{2}{3}\frac{\varepsilon_\lambda}{V}$ puisque $\varepsilon_\lambda = 2\pi^2 \frac{\hbar^2}{mL^2}\lambda^2$ et $V = L^3$. Soit : $\boxed{P = -\frac{2}{3}u}$ où : $u = \frac{E}{V}$.

Conclusion : Cette pression s'exerce sur le réseau cristallin. Elle est considérable $P \simeq 10^5\ atm$.
L'équation d'état du gaz parfait quantique s'écrit $PV = \frac{2}{3}E_0$: indépendante de la température.

b-: Le gaz est dégénéré : $0 < T \ll T_F$: Comme T_F est très grande ; on est en situation normale. Le gaz est toujours fortement dégénéré. En effet, μ varie peu avec T. Par conséquent : $\mu = \frac{\alpha}{\beta} \Leftrightarrow \alpha = \beta\mu \simeq \frac{\mu_0}{kT} = \frac{T_F}{T} \gg 1$: gaz fortement dégénéré. T_F est aussi appelé température de dégénérescence.

Pour $\alpha \gg 1$, $F(\alpha) = \int_0^\infty \frac{f(x)}{e^{x-\alpha}+1}dx$ est approchée par son développement au voisinage de l'∞ de la façon suivante : $u = x - \alpha \Rightarrow du = dx$; $u\big|_{-\alpha}^{\infty}$ quand $x\big|_0^\infty$ alors :

$$F(\alpha) = \int_{-\alpha}^{\infty}\frac{f(u+\alpha)}{e^u+1}du = \int_{-\alpha}^{0}\frac{f(u+\alpha)}{e^u+1}du + \int_{0}^{\infty}\frac{f(u+\alpha)}{e^u+1}du.$$

Or, changeant $u \to -u$: $\int_{-\alpha}^{0}\frac{f(u+\alpha)}{e^u+1}du = \int_0^\alpha \frac{f(\alpha-u)}{e^{-u}+1}du$,. Sachant que : $\frac{1}{e^{-u}+1} = 1 - \frac{1}{e^u+1}$

$$\Rightarrow F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{f(\alpha-u)}{e^{-u}+1}du + \int_0^\infty \frac{f(u+\alpha)}{e^u+1}du = \int_0^\alpha f(\alpha-u)du - \int_0^\alpha \frac{f(\alpha-u)}{e^u+1}du + \int_0^\infty \frac{f(u+\alpha)}{e^u+1}du$$

Changement de variables : $t = \alpha - u \Rightarrow dt = -du \Rightarrow \int_0^\alpha f(\alpha-u)du = \int_0^\alpha f(t)dt$ et alors :

$F(\alpha) = \int_0^\alpha f(x)dx + \int_0^\infty \frac{f(u+\alpha) - f(\alpha-u)}{e^u+1}du$ car $\alpha \gg 1$. Développement de Taylor de f

$$\begin{cases} f(u+\alpha) = f(\alpha) + uf'(\alpha) + \frac{u^2}{2}f''(\alpha) + \frac{u^3}{6}f'''(\alpha) + O(u^4) \\ f(\alpha-u) = f(\alpha) - uf'(\alpha) + \frac{u^2}{2}f''(\alpha) - \frac{u^3}{6}f'''(\alpha) + O(u^4) \end{cases}$$

Donc : $\boxed{F(\alpha) = \int_0^\alpha f(x)dx + 2f'(\alpha)\int_0^\infty \frac{u}{e^u+1}du + \frac{1}{3}f'''(\alpha)\int_0^\infty \frac{u^3}{e^u+1}du}$

$\int_0^\infty \frac{u^n}{e^u+1}du$ sont des intégrales de Fermi dont les valeurs sont tabulées et données par :

exosup.com page facebook

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1}}{e^z+1}\,dz = \left(1-2^{1-x}\right)\Gamma(x)\zeta(x) \quad ; x>0$$

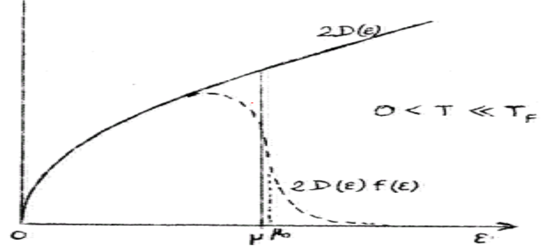
$\Gamma(x)$ vérifient : $\Gamma(x+1)=x\Gamma(x)$ avec : $\Gamma\left(3/2\right)=\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ *et* $\Gamma\left(5/2\right)=\frac{3\sqrt{\pi}}{4}$ et $\zeta(x)$ sont les fonctions de Riemann telles que: $\zeta(2)=\frac{\pi^2}{6}$; $\zeta(4)=\frac{\pi^4}{90}$; $\zeta\left(3/2\right)=2.612$; $\zeta\left(5/2\right)=1.341$.

Ce qui donne finalement :
$$F(\alpha) = \int_0^\alpha f(x)dx + \frac{\pi^2}{6}f'(\alpha) + \frac{7\pi^4}{360}f'''(\alpha)+...$$

On en déduit : * La concentration des électrons : $n_e = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\mu^{\frac{3}{2}}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2+...\right]$

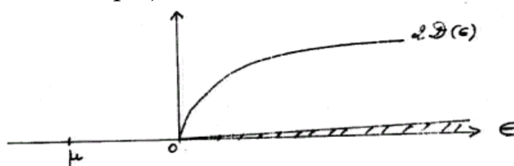
*La variation de l'énergie de Fermi avec T : $\mu = \mu_0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2+...\right]$

Cette variation est faible ; elle est de l'ordre de 5.10^{-3} pour $T\in[0,\,300K]$ et si $\mu_0 = 5\ eV$.

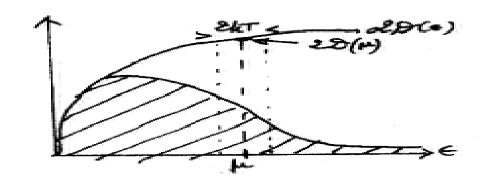


c- <u>Pour des températures suffisamment élevées</u> : $T \gg T_F$

Alors $\mu<\varepsilon_0 = 0$. Dans ce cas la distribution de F-D peut être remplacée par celle de M-B. Le gaz est non dégénéré (limite classique).



d- <u>Chaleur spécifique des électrons libres :</u> Seuls les électrons aux voisinages du niveau de Fermi, dans la bande , peuvent acquérir aisément de l'énergie $(\sim 1eV)$ et peuvent alors effectuer des transitions des états occupés $(\varepsilon_\lambda<\mu)$ vers les états inoccupés $(\varepsilon_\lambda>\mu)$. Les autres électrons sont figés à cause du principe d'exclusion de Pauli (les transitions pour ces électrons sont improbables pour des processus mettant en jeu des petites énergies comme l'énergie thermique $kT=\frac{1}{40}eV$, à température normale). Donc le nombre effectif des électrons ayant transité est $N_{eff} \ll N_{tot}$, soit $N_{eff} \simeq 2\,\mathcal{D}(\mu)kT \Rightarrow N_{eff} \simeq \frac{3}{2}N\frac{T}{T_F}$.



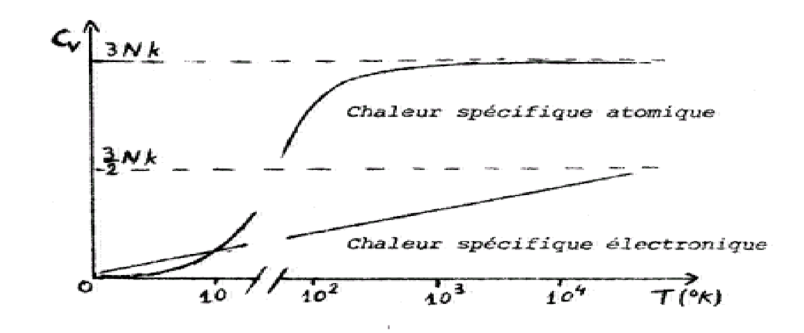
exosup.com
page facebook

$C_V = \left(\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3}{2} N_{tot}\, kT\right) \Leftrightarrow C_V = \frac{3}{2} N_{tot}\, k\, \frac{3T}{T_F}$. Un Calcul exact donne:

$$\bar{E} = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} kT\Gamma\left(5/2\right) F_{3/2}(\alpha) \simeq \overline{E_0}\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + ...\right] \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{3}{2} N\, k \left(\frac{\pi^2}{3}\frac{T}{T_F}\right)}.$$

Conclusions : i) C_V est environs 100 fois plus faible que pour un gaz parfait classique $C_V = \frac{3}{2} N\, k$. ii) C_V varie linéairement avec la température T.

Aux températures ordinaires, elle est masquée par le terme atomique. Par contre aux températures très basses$(\simeq 0K)$, elle est plus importante que le terme atomique$\left(\sim T^3\right)$. On la mesure donc dans cette gamme de températures.



exosup.com page facebook

Chapitre 7 :
ELEMENTS DE THEORIE DE BANDES D'ENERGIE DES ELECTRONS DANS LES SOLIDES CRISTALLINS

I-Introduction

La théorie des bandes a été introduite pour répondre à la nécessité de décrire les niveaux d'énergie des électrons dans un réseau cristallin et aussi d'expliquer les différences entre les solides métalliques, isolants ou semiconducteurs. La théorie élémentaire de Sommerfeld étant incapable d'expliquer ces différences.

La différence particulière entre ces différents matériaux est donnée par la résistivité électrique ρ très différente, allant de : $10^{-6}\ \Omega cm$ à $10^{22}\ \Omega cm$.

Nous traiterons le cas simple d'un réseau à une dimension

II- Description qualitative des bandes d'énergie

Facteur d'échelle λ ($\lambda = c\,a$ tel que $c \in \Re$ et a est le paramètre du réseau) :

Toutes les longueurs caractéristiques d'un réseau sont étudiées en fonction de λ. Initialement $\lambda \gg 1$, les atomes sont alors isolés, sans interaction mutuelle. Ensuite λ diminue progressivement jusque à $\lambda = 1$.

1°) Le cas : $\lambda \gg 1$: Les N atomes sont isolés et indépendants.

a-Rappel : Orbitale $\equiv$ état propre de l'énergie d'un électron dans le potentiel central créé par le noyau et la distribution moyenne de $(Z-1)$ autres électrons. Chaque orbitale $|\phi_{n,l,m}\rangle$ est fixée par n, l, m : nombres quantiques. $|\phi_{n,l,m}\rangle \to \varepsilon_{n,l}$ $\nearrow$ avec n et l.

Chaque $\varepsilon_{n,l}$ est $2(2l+1) = g$ fois dégénéré, car le potentiel ne dépend pas du spin (facteur 2) et il est invariant par rotation (facteur $2l+1$).

Les g états correspondant à une même énergie $\varepsilon_{n,l}$ forme une couche électronique :

K, L, M, …, ou en notation spectroscopique : $1s$, $2s\,2p$, $3s$...

b- Ensemble de *N* atomes isolés et indépendants

Une orbitale $\equiv$ $|\phi_{n,l,m,q}\rangle$ où $q = 1, ..., N$ désigne l'atome correspondant à cette orbitale.

Les N orbitales : $|\phi_{n,l,m,q}\rangle$ correspondent à la même $\varepsilon_{n,l}$ $\Rightarrow$ Les niveaux $\varepsilon_{n,l}$ sont maintenant gN fois dégénérés.

2°) Le cas : $\lambda \to 1$: N atomes interagissent.

Aux voisinages d'un atome, le potentiel global est :

- La somme du potentiel central de cet atome et du potentiel dû aux atomes voisins (potentiel d'interaction).
- Il n'est plus central.
- Il n'est plus invariant par rotation.
- Il a la périodicité du cristal.
- Les électrons peuvent passer d'un atome à un autre par effet tunnel $\Rightarrow$ Ils ne sont plus liés à un seul atome, mais à l'ensemble du réseau cristallin.

exosup.com page facebook

- L'interaction entre deux atomes voisins peut être considérée comme un couplage entre leurs orbitales. Les termes de couplage dans le hamiltonien $\mathcal{H}$ sont des termes non diagonaux : $\left\langle \phi_{n,\,l,\,m,\,q} \middle| \mathcal{H} \middle| \phi_{n,\,l,\,m,\,q'} \right\rangle$ avec $q \neq q'$.

Ce couplage modifie les $\left| \phi_{n,\,l,\,m,\,q} \right\rangle$ et lève leur dégénérescence d'ordre N (pour n, l, m donnés et pour une composante S_z du spin de l'électron donné).

- Chaque $\left| \phi_{n,\,l,\,m} \right\rangle$ d'un atome isolé donne N niveaux distincts sur lesquels peuvent être placés $2N$ électrons (à cause de la dégénérescence de spin). Ils forment une sous- bande.
- Les $2l + 1$ sous-bandes d'une même couche correspondant aux mêmes n et l, constituent une bande d'énergie dite *bande permise (fig.).*

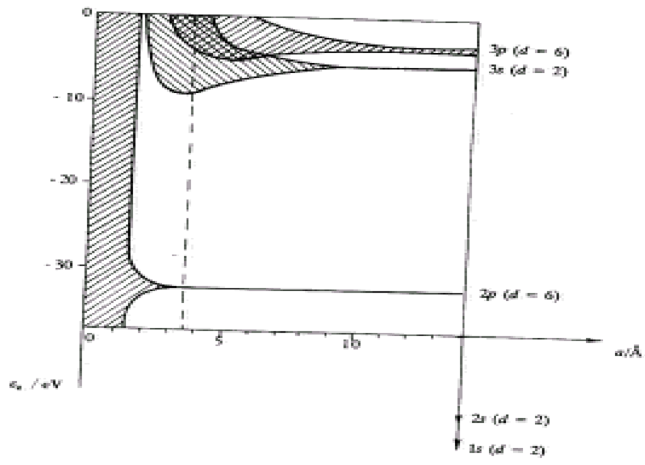


Fig. : Structure de bandes pour un cristal (à paramètre a variable) de Sodium.

La ligne verticale en pointillé correspond à la valeur mesurée $a = 3.7\ \overset{0}{A}$

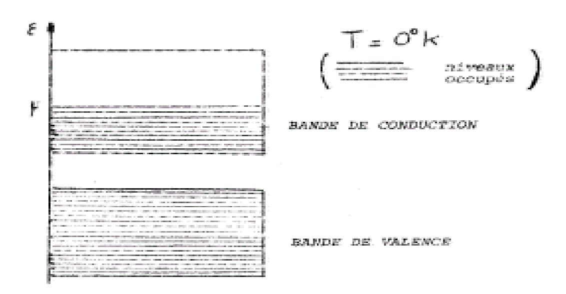
- La largeur d'une telle bande dépend de l'interaction entre les atomes. Elle est très petite pour les niveaux d'énergie plus basse (interaction faible devant le potentiel créé par le noyau). Elle devient importante pour les niveaux d'énergie plus élevés ; c'est à dire pour les couches externes.
- Les bandes correspondant à deux couches peuvent se chevaucher
  Exemple : s, p externes des métaux alcalino-terreux (voir figure pour le sodium Na).
- Les bande permises sont séparées par des *bandes interdites* BI (intervalles vides : il n'y a pas de solution de l'équation de Schrödinger dans les BI). Leur largeur est de l'ordre de quelques électron-Volts pour les couches externes.
- La disposition des bandes permises externes et leur remplissage par les électrons sont responsables des propriétés électroniques des solides cristallins qui se traduisent par une classification en métaux, isolants et semiconducteurs.

3°) <u>Classification : métal - isolant – semiconducteur</u>

a-**<u>Métal</u>** : Un métal est caractérisé par :

- Une bande permise incomplète à $T = 0K$, dite bande de conduction (BC).
- Le potentiel chimique μ est situé vers le milieu de la BC.

exosup.com page facebook



Exemples : i- Na : Dans un cristal il y a N électrons dans la BC à $T = 0K$. Elle est à moitié pleine (elle peut accepter $2N$ électrons).

ii- Mg : La couche $3s^2$ $\Rightarrow$ $2N$ électrons dans la BC à $T = 0K$ qui est donc complète. Mais $3s$ et $3p$ se recouvrent et forment une seule bande fortement incomplète.

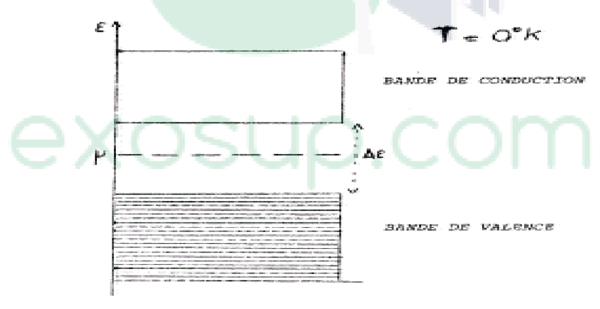
b- **Isolant** : Un isolant est caractérisé par :

- La dernière bande remplie est complète à $0K$. C'est la bande de valence (BV). La bande de conduction (BC) est vide.
- Le potentiel chimique μ est situé dans la bande interdite(BI), entre la BV et la BC.
- L'intervalle $\Delta\varepsilon$ entre la BV et la BC est grand ($\Delta\varepsilon = 5\ eV$ pour le diamant). Ce qui explique que la BC reste pratiquement vide à température ordinaire.
- Les électrons de la BV ne peuvent être excités par un champ électrique.

Seuls les rares électrons de la BC peuvent conduire l'électricité

$\Rightarrow$ La résistivité électrique ρ est très grande $(10^{14}\ à\ 10^{22}\ \Omega cm)$.

Cependant $\rho \searrow$ quand $T \nearrow$: de plus en plus d'électrons de BV peuvent être excités vers la bande de conduction .



c- **Semi-conducteur** : Un semiconducteur est caractérisé par :

- Isolant à $T = 0K$ avec $\Delta\varepsilon$ entre la BV et la BC est petite $(\Delta\varepsilon \leq 1\ eV)$.

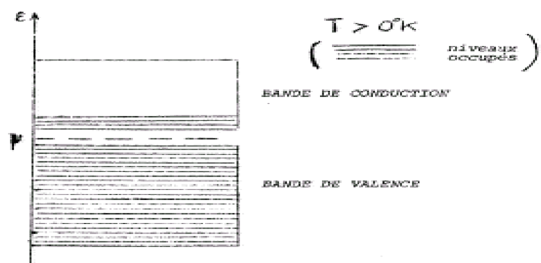
	Si	Ge	$SnTe$
$\Delta\varepsilon(eV)$	1.1	0.7	0.2

- La partie inférieure de la BC est faiblement remplie $(n \simeq 10^{12}\ à\ 10^{17}\ électrons/cm^3)$ $\Rightarrow$ possibilité de conduction électrique par ces électrons.
- Les électrons de la BV peuvent aussi être excités vers les états vides de la BC. Ceci est équivalent à l'excitation d'un trou.
- Cette excitation de la bande de valence produit aussi un courant électrique sous l'action d'un champ électrique. La conductivité d'un semiconducteur résulte donc, au total, de la présence d'électrons dans la BC et de trous dans la BV :

$$\rho_{mét} < \rho_{SC} (\simeq 10^{-2}\ à\ 10^{9}\ \Omega cm) < \rho_{isolant}.$$

exosup.com page facebook

- ρ peut être diminuée de moitié, contrôlable par purification poussée du cristal puis par ajout d'impuretés choisies (ces impuretés peuvent augmenter les électrons dans la BC ou les trous dans la BV).



III- Chaîne linéaire d'atomes

1°) <u>Modèle simple</u>

- Soit une chaîne très longue d'atomes espacés d'une distance a et ayant une seule orbitale $|\phi_q\rangle$ par atome d'énergie ε_0 sans recouvrement : $\langle\phi_q|\phi_{q'}\rangle = \delta_{qq'}$.
- On diagonalise le hamiltonien $\mathcal{H}$ dans le sous espace engendré par $\{|\phi_q\rangle\}$. Le coulage est limité aux voisins : $\mathcal{H}_{qq'} = \langle\phi_q|\mathcal{H}|\phi_{q'}\rangle = \langle\phi_q|\mathcal{H}|\phi_{q\mp 1}\rangle = -A$ pour $q' = q \pm 1$ et $\mathcal{H}_{qq} = \varepsilon_0$.

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 & -A & 0 & \bullet & \bullet & 0 \\ -A & \varepsilon_0 & -A & 0 & \bullet & \bullet \\ 0 & -A & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & 0 & \bullet & \bullet & \bullet & 0 \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \varepsilon_0 & -A \\ 0 & \bullet & \bullet & 0 & -A & \varepsilon_0 \end{bmatrix}.$$

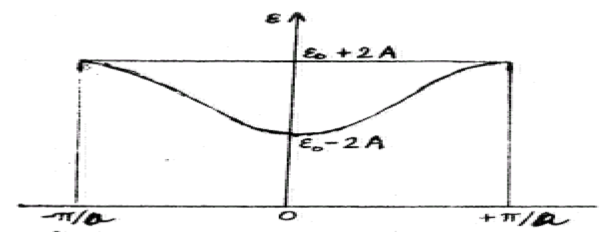
- L'équation aux valeurs propres : $\mathcal{H}|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle$ avec $|\psi\rangle = \sum_q C_q|\phi_q\rangle$ donne :

$$A\left(C_{q-1} + C_{q+1}\right) = (\varepsilon_0 - \varepsilon)C_q \qquad \text{avec :} \quad q = 1, 2, \ldots.$$

qui est un système d'équations linéaires couplées en supposant la chaîne infinie

$\Rightarrow$ les solutions convenables : $\boxed{C_q = e^{iqka}}$ avec : $-\frac{\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a}$, correspondant à la **relation de dispersion** $\varepsilon(k)$ pour l'énergie ε : $\boxed{\varepsilon(k) = \varepsilon_0 - 2A\cos ka}$.

On obtient une bande d'énergie dont la largeur est : $4A$, proportionnelle au couplage.



- Les fonctions d'onde dans l'espace vérifient : $\psi_k(x + pa) = e^{ipka}\,\psi_k(x)$ avec $p \in \mathbb{Z}$.

La probabilité de présence est donc périodique. Ceci exprime qu'un électron est lié à l'ensemble de la chaîne et non à un seul atome particulier.

- On en déduit que les fonctions d'onde sont des *fonctions d'ondes de Bloch* :

$$\boxed{\psi_k(x) = e^{ikx}\,u_k(x)}$$

exosup.com page facebook

où $u_k(x)$ est périodique. $u_k(x)$ vérifie aussi : $\mathcal{H}\, u_k(x) = \varepsilon\; u_k(x)$: Ceci est équivalent à une transformation de jauge.

- Conditions aux limites (périodiques) : Pour une chaîne linéaire de N atomes, on a :

$\psi_k\left((N-1)a\right) = \psi_k(0) \Rightarrow$ Les valeurs possibles de k sont :

$$\boxed{k_n = 2\pi\frac{n}{L} \quad \text{où} \quad L = (N-1)a \quad et \quad n = -\frac{N-1}{2}, \ldots, \frac{N-1}{2}}$$

Il y a autant de niveaux dans la bande d'énergie permise qu'il y a d'atomes dans la chaîne. On retrouve ce qui précède: chaque orbitale atomique donne N niveaux dans la bande permise correspondant à cette orbitale.

- <u>Cas limites</u> : $k = 0$ et $k = \pm\frac{\pi}{a} \Rightarrow$ Les états sont des ondes stationnaires :

$$\psi_0(x) = \sum_q \phi_q(x) \qquad \text{et} \qquad \psi_{\pm\frac{\pi}{a}}(x) = \sum_q (-1)^q \phi_q(x).$$

Ceci résulte de la réflexion par les atomes de toute onde progressive, qui satisfait alors à la ***condition de Bragg*** : Pour ces valeurs de k les ondes réfléchies par deux atomes sont en phase. Les ondes incidentes et réfléchies interfèrent pour donner une onde stationnaire.

- <u>Vitesse de groupe</u> : $\psi(x\,,t) = \int u_k(x) e^{i(kx - \varepsilon(k)t/\hbar)} D(k)dk$: paquet d'ondes localisées ou superposition incohérente d'ondes de Bloch. La position du maximum du paquet est donnée par : $\frac{\partial}{\partial k}\left(kx - \varepsilon(k)t/\hbar + \alpha_k\right) = 0$, où α_k est la phase de $D(k)u_k(x)$. Cette position se déplace avec la vitesse du groupe V_g telle que: $\boxed{V_g = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} = \frac{2\,Aa}{\hbar}\sin ka}$

en négligeant la modulation due à celle de $D(k)u_k(x)$ (α_k est indépendant de x).

- Cette V_g est $\neq \frac{\hbar k}{m}$: la vitesse de groupe d'un paquet d'ondes planes.
- Dans les cas limites : $k = 0 \;\; et \;\; \pm\frac{\pi}{a}$, $V_g = 0$: pas d'onde progressive.
- Un électron se déplace donc dans le cristal comme s'il était libre (approximativement), mais avec une vitesse différente.

- <u>**Masse effective**</u>: F est la force extérieure ; son action donne une variation de l'énergie: $d\varepsilon = F V_g\, dt = d\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial k}dk \Rightarrow F = \hbar\frac{dk}{dt}$. Par ailleurs :

$\frac{dV_g}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial^2 \varepsilon(k)}{\partial k^2}\frac{dk}{dt} \Rightarrow$ L'équation de Newton : $F = m_e\frac{dV_g}{dt}$ définit alors une masse effective m_e :

$$\boxed{\frac{1}{m_e} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 \varepsilon(k)}{\partial k^2} = \frac{2\,Aa^2}{\hbar^2}\cos ka}$$

(i) m_e est inversement proportionnelle au couplage A entre atomes. Par conséquent, les électrons fortement liés des couches internes ont une valeur de m_e plus grande que pour les électrons des couches externes.

(ii) $m_e > 0$ dans la partie inférieure d'une bande permise ; alors qu'elle est < 0 dans la partie supérieure de cette bande permise (lié à la concavité de $\varepsilon(k)$).

(iii) m_e des électrons de conduction dans un métal est plus grande que m des électrons libres .

exosup.com page facebook

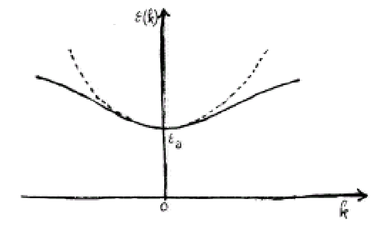
(iv) m_e des électrons de conduction est $\simeq m$ des électrons libres dans un semiconducteur.

- Densité des niveaux : Aux voisinages du minimum de la courbe de dispersion,

l'énergie peut être approximée par une parabole :

$\varepsilon(k) \simeq \varepsilon_a + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k^2} k^2 \Leftrightarrow \varepsilon(k) \simeq \varepsilon_a + \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2$. Cette relation de dispersion est identique à celle des électrons libres, avec une masse m_e et d'énergie $(\varepsilon(k) - \varepsilon_a)$. La densité des niveaux est alors :

$$\boxed{\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left[\varepsilon(k) - \varepsilon_a\right]^{1/2}}.$$

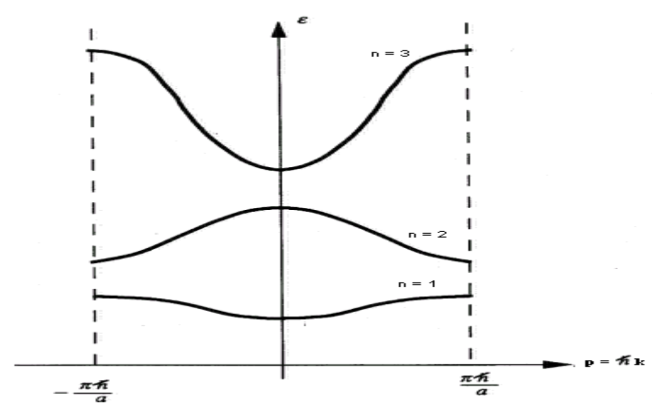


Conclusion : *Aux voisinages d'un bord d'une bande permise, les électrons se comportent approximativement comme des électrons libres d'impulsion* $\hbar k$, *et de masse effective* $m_e \neq m$, *dans un puits de potentiel uniforme caractérisé par une origine* ε_a. *Ce sont des quasi-particules. Ce modèle sera utilisé pour les électrons de la BV et les trous d'un semiconducteur.*

2°) Généralisation : Les propriétés d'une chaîne linéaire se généralisent à un réseau cristallin à trois dimensions telles que :

- Au nombre d'onde $k \rightarrow \vec{k}(k_x, k_y, k_z)$: vecteur d'onde.
- Chaque orbitale atomique donne naissance à une bande d'énergie permise

comportant un nombre de niveaux égal au nombre de mailles élémentaires du cristal (ce n'est pas toujours le nombre total d'atomes, car une maille peut contenir plus d'un atome). La relation de dispersion est une fonction multiple $\varepsilon_n(\vec{k})$; l'indice *n* numérote les bandes permises.



- En plus l'énergie $\varepsilon_n(\vec{k})$ dépend aussi de la direction du vecteur d'onde $\vec{k}$. Ceci résulte de l'anisotropie du cristal.
- Dans l'espace du *réseau réciproque* (espace des vecteurs $\vec{k}$) les surfaces $\varepsilon(\vec{k}) = cte$ ne sont qu'approximativement des sphères.

exosup.com page facebook

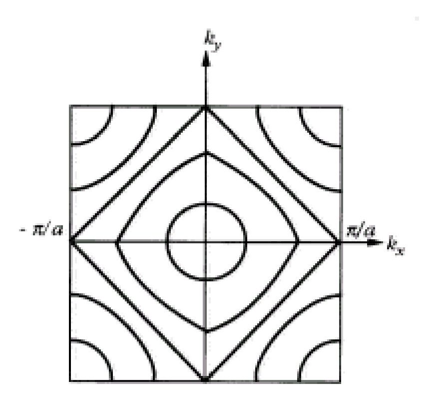


Figure - Représentation des courbes d'énergie constante pour un réseau carré à deux dimensions. On voit que pour k petit on obtient un cercle (une sphère à trois dimensions).

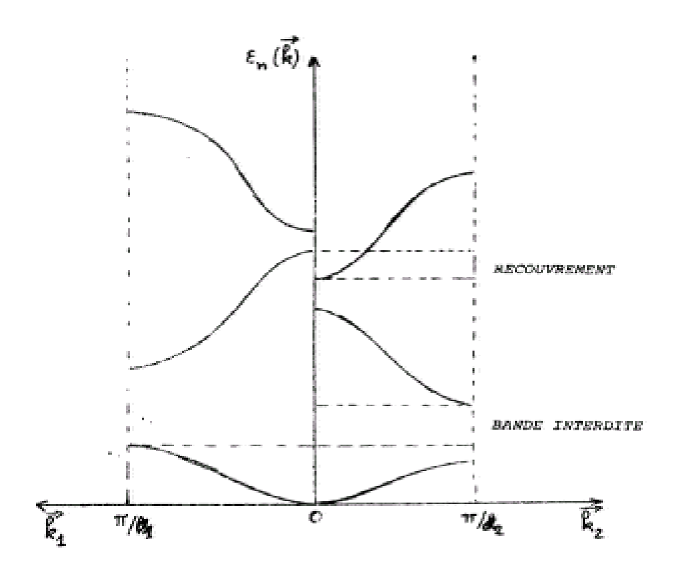
- Les bornes d'une bande permise dépendent aussi de la de la direction de $\vec{k}$. Il peut même arriver que deux bandes se recouvrent, deux niveaux de deux bandes successives peuvent avoir la même énergie mais pour deux vecteurs d'onde $\vec{k}$ différents.
- $\vec{V}_g$ et m_e dépendent aussi de la de la direction de $\vec{k}$.

$$\begin{cases} \vec{V}_g = \dfrac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_k \varepsilon\left(\vec{k}\right) \\ \dfrac{1}{\left(m_e\right)_{xy}} = \dfrac{1}{\hbar^2}\dfrac{\partial^2\varepsilon\left(\vec{k}\right)}{\partial k_x \partial k_y} \end{cases} \Rightarrow \frac{dV_{gx}}{dt} = \frac{1}{\left(m_e\right)_{xy}}F_y$$

- L'énergie aux voisinages d'un extremum est donnée par :

$$\varepsilon\left(\vec{k}\right) = \varepsilon_0 + \frac{1}{2}\sum_{x,y}\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial k_x \partial k_y} k_x k_y .$$

Elle dépend de la direction du vecteur d'ondes $\vec{k}$.



III- Fig. : Relation de dispersion pour deux directions du vecteur d'onde

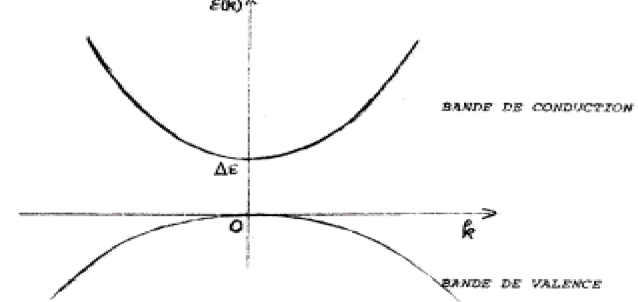
IV- Les semiconducteurs

1°) Modèle simple

A $T = 0K$, le cristal pur comporte une BV complètement pleine et une BC complètement vide. La largeur de la BI est $\Delta\varepsilon \simeq 1\ eV$.

exosup.com page facebook

- BC et BV sont isotropes. On suppose aussi que BV admet un maximum et BC un minimum.
- A $T \neq 0K$, la conduction électrique résulte de la présence d'électrons dans BC et de trous dans BV.
- *Domaine extrinsèque* (à basse température) : la conductivité est dominée par la présence d'impuretés.
- *Domaine intrinsèque*(à haute température) : les impuretés jouent un rôle négligeable.



- Dans le domaine extrinsèque, les électrons de conduction dans BC sont fournis par des impuretés(donneurs) qui possèdent un excèdent d'électrons par rapport aux atomes normaux du matériau : on a alors *un semiconducteur de type n* . Les trous de la BV proviennent de la capture d'électrons de cette bande par les impuretés (accepteurs) présentant un déficit d'électrons: le *semiconducteur est alors de type p*.
- Dans le domaine intrinsèque, les électrons de conduction et les trous proviennent de l'excitation d'électrons de la BV vers la BC.
- Dans les deux cas, les électrons de conduction peuplent les niveaux les plus bas de la BC, au voisinage du minimum ($k = 0$). De même, les trous sont au voisinage du sommet de la bande de valence BV.
- L'énergie $\varepsilon\left(\vec{k}\right)$ est alors donnée aux voisinages de ces extrema par :

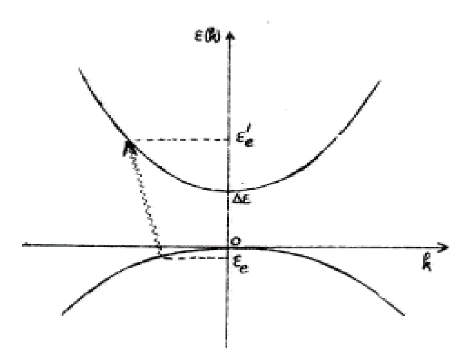
$$\varepsilon\left(\vec{k}\right) = \begin{cases} \Delta\varepsilon + \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m_e} & \rightarrow BC \\ -\dfrac{\hbar^2 k^2}{2m_p} & \rightarrow BV \end{cases}$$

2°) <u>Propriétés des trous</u>

L'absence d'un électron dans la BV est équivalent à la présence d'un trou dans la BV. Ainsi, au trou on associe des propriétés qui sont celles d'une particule : impulsion, énergie, vitesse, masse et charge électrique.

- La transition d'un électron de la BV d'énergie $\varepsilon_e\left(\overrightarrow{k_e}\right)$au niveau $\varepsilon_e\left(\overrightarrow{k'_e}\right)$ de la BC est équivalente à la création d'un électron dans BC et d'un trou dans BV ; c'est à dire à la création d'une paire ''électron-trou''.
- Inversement, la transition d'un électron de la BC vers un niveau inoccupé de la BV est équivalente à l'annihilation d'une **paire ''*électron-trou*''**.

exosup.com page facebook

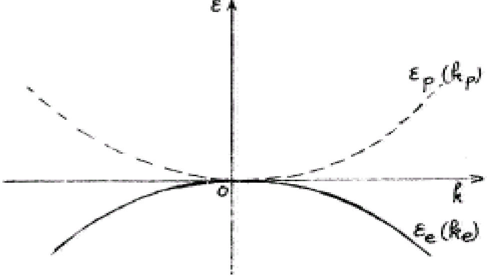


a- <u>Vecteur d'onde d'un trou</u> $\vec{k}_p$: Création de ''électron-trou'' $\Rightarrow$ absorption de l'impulsion : $\begin{cases} \hbar\vec{k} = \hbar\left(\vec{k}_e' - \vec{k}_e\right) \\ \quad = \hbar\left(\vec{k}_e' + \vec{k}_p\right) \end{cases} \Rightarrow \boxed{\vec{k}_p = -\vec{k}_e}$

b- <u>Energie d'un trou</u>

L'énergie absorbée au cours d'une création d'une paire''électron-trou'' sera (par conservation de l'énergie) : $W = \begin{cases} \varepsilon_e(\vec{k}_e') - \varepsilon_e(\vec{k}_e) \\ \varepsilon_e(\vec{k}_e') + \varepsilon_p(\vec{k}_p) \end{cases} \Leftrightarrow \boxed{\varepsilon_p(\vec{k}_p) = -\varepsilon_e(\vec{k}_e)}$

Avec l'origine au sommet de la BV $\Rightarrow$ $\varepsilon_p(\vec{k}_p) > 0$ $\Rightarrow$ La surface $\varepsilon_p(\vec{k}_p)$ est symétrique par rapport à l'origine de $\varepsilon_e(\vec{k}_e)$: $\boxed{\varepsilon_p(\vec{k}_p) = \dfrac{\hbar^2 k_p^{\ 2}}{2m_p}}$.



c- <u>Vitesse</u> : $\vec{V_p} = \dfrac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_{k_p}\varepsilon_p(\vec{k}_p) = \dfrac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_{-k_e}\left[-\varepsilon_p(\vec{k}_p)\right] = \dfrac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_{k_e}\varepsilon_e(\vec{k}_e) \Leftrightarrow \boxed{\vec{V_p} = \vec{V_e}}$

d- <u>Masse</u> : $\dfrac{1}{m_p} = \dfrac{1}{\hbar^2}\dfrac{\partial^2\varepsilon_p}{\partial k_p^2} = -\dfrac{1}{\hbar^2}\dfrac{\partial^2\varepsilon_e}{\partial k_e^2} \Leftrightarrow \boxed{m_p = -m_e}$

Dans la partie supérieure de la BV, $m_e < 0$ donc $m_p > 0$. En général, m_e dans BC et m_p dans BV ne sont pas égales. Pour un semiconducteur, elle sont toutes deux plus petites que la masse m d'un électron dans le vide : $\dfrac{m_{e,p}}{m} \simeq 0.1$. En effet, une faible $\Delta\varepsilon$ de BI $\Rightarrow$ une forte largeur de BC et de BV $\Rightarrow$ fort couplage $\Rightarrow$ $m_{e,p}$ faible.

e- <u>Charge électrique</u> : $\hbar\dfrac{d\vec{k}_p}{dt} = q_p\left(\vec{\varepsilon} + \vec{V}_p \wedge \vec{B}\right) \Leftrightarrow -\hbar\dfrac{d\vec{k}_e}{dt} = q_p\left(\vec{\varepsilon} + \vec{V}_e \wedge \vec{B}\right)$. Or, $\hbar\dfrac{d\vec{k}_e}{dt} = -|e|\left(\vec{\varepsilon} + \vec{V}_e \wedge \vec{B}\right)$ donc : $\boxed{q_p = +|e|}$

exosup.com page facebook

Dans un champ électromagnétique un trou se comporte comme une particule de charge positive. En particulier, $\vec{\varepsilon}$ déplace le trou en sens inverse de l'électron, mais provoque un courant électrique de même sens ($\vec{j} = \sigma \vec{\varepsilon}$; $\sigma \propto e^2$).

Conclusion : *Les trous se comportent comme des électrons de charge et d'énergie opposées. Ce sont les antiparticules des électrons. Cependant, il s'agit d'électron et de trou liés dans un cristal. Tout se passe comme si ils n'interagissent pas avec les noyaux atomiques. Ce sont des quasiparticules.*
Enfin, les trous comme les électrons suivent la statistique de Fermi-Ditrac :

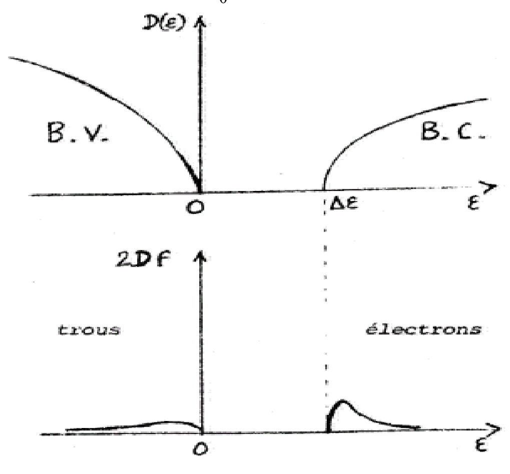
$$f_p(\varepsilon_p) = 1 - f_e(\varepsilon_e) = \frac{1}{e^{\beta(\mu + \varepsilon_p)} + 1}$$

3°) Domaine intrinsèque

a- Concentration des porteurs n (électrons de conduction) et p(trous)

$n = 2\int_{\Delta E}^{\infty} \mathcal{D}_e(\varepsilon)\, f_e(\varepsilon)\, d\varepsilon$	$p = 2\int_{0}^{\infty} \mathcal{D}_p(\varepsilon)\, f_p(\varepsilon)\, d\varepsilon$
$\mathcal{D}_e(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} (\varepsilon - \Delta\varepsilon)^{1/2}$	$\mathcal{D}_p(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$
$n = n_0\, F_{1/2}(\alpha - \Delta)$	$p = p_0\, F_{1/2}(-\alpha)$; $\alpha = \beta\mu$ et $\Delta = \beta\Delta\varepsilon$
$n_0 = n(m_e)$	$p_0 = n(m_p)$

où : $n(m) = 2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$ et $m = m_e$, m_p . Les concentrations des porteurs s'écrivent en fonction de l'intégrale de Fermi : $F_{1/2}(\alpha) = \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^{x-\alpha} + 1} dx$, où : $2DF = 2\int \mathcal{D}(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon$



b- Position du niveau de Fermi : Considérons le cas où les électrons de BC et les trous de BV constituent deux gaz non dégénérés alors: $n \ll n_0$ *et* $p \ll p_0$, soit : $\mu \gg kT$ et $\Delta\varepsilon - \mu \gg kT$ donnant $n \simeq n_0\, e^{-\beta(\Delta\varepsilon - \mu)}$ *et* $p \simeq p_0\, e^{-\beta\mu}$.

L'énergie de Fermi est déterminée par : $n = p$. D'où :

$$\mu = \frac{\Delta\varepsilon}{2} + \frac{3kT}{4} Log \frac{m_p}{m_e}$$

exosup.com page facebook

Conclusions :

- *Si les masses effectives* m_e *et* m_p *sont égales* $\Rightarrow \mu$ *se trouve au milieu de la BI, pour toute température T.*
- *Sinon (cad si* $m_e \neq m_p$*)* $\Rightarrow \mu$ *varie linéairement avec T.*
- *Quand* $T \nearrow$, μ *se rapproche de l'une des deux bandes. Un des deux gaz devient dégénéré à partir d'une certaine température* $(\Delta\varepsilon - \mu \leq k$ *ou* $\mu \leq kT)$.
- *Les concentrations des deux types sont égales :*

$$n = p = n_0 \left[\left(m_e \, m_p \right)^{1/2} \right] e^{-\beta \Delta\varepsilon/2} \qquad \textit{augmente donc avec T.}$$

c- Conductivité intrinsèque : σ.

- σ est proportionnelle à la concentration des porteurs et à leur mobilité $u = \dfrac{|\vec{v}|}{|\vec{\varepsilon}|}$

  telle que : $\boxed{\sigma = \left(n u_e + p u_p \right) |e|}$.

- La mobilité varie peu ; elle diminue légèrement avec *T*. Elle est limitée par les interactions avec les défauts cristallins et les vibrations des noyaux atomiques.
- Exemple à *T = 300K*, on a les valeurs de *u* (unités : $cm^2/V \bullet S$) :

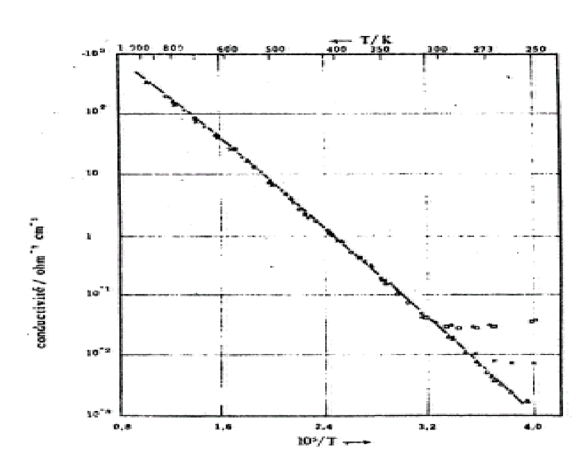
	u_e	u_p
Ge	4 500	3 500
Si	1300	500

- σ varie donc comme la concentration : $\sigma \propto e^{-\beta \Delta\varepsilon/2}$.

($\Delta\varepsilon$ énergie du gap : $\Delta\varepsilon \sim 1 eV$)

Pour $T < 300K$, on constate une déviation importante à la loi $\sigma \sim e^{-\beta \Delta\varepsilon/2}$ (voir fig.).

C'est le domaine extrinsèque : les impuretés ont un rôle qui devient important



4°) <u>Domaine extrinsèque</u>

Dopage : Un cristal de *Ge* ou de *Si* peut être purifié à un très haut degré (concentration limite d'impuretés : 10^{12} cm^{-3}). On peut ensuite introduire une impureté de type donné en quantité contrôlable, par exemple, de l'arsenic (*As*) ou du bore (*B*) dans un cristal de *Ge*. Alors il y a substitution d'un atome de *Ge* par un atome *As* ou *B* présentant une différence de charge du noyau et aussi du nombre d'électrons de valence avec le *Ge*.

- *As* est pentavalent ; il peut être considéré comme l'ion As^+ tétravalent comme *Ge*. A cet As^+ est lié un 5ème électron de valence. Ce dernier sera facilement excité vers la BC du cristal. *<u>L' As est un donneur</u>*.

exosup.com page facebook

- B est trivalent, il peut être considéré comme un ion B^- tétravalent comme Ge auquel on enlev*é* un 4ème électron de valence. Ce qui est équivalent à envisager B comme B^- auquel est lié un trou. Le 4ème électron manquant pourra être facilement fourni par la BV. *Le bore est un accepteur*.

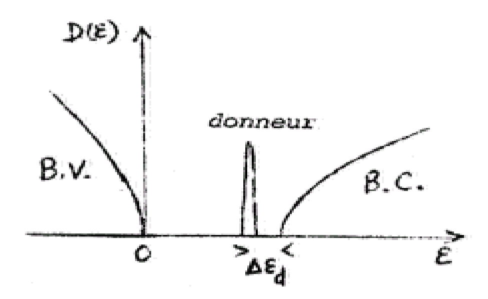
a- **Niveaux donneurs** :

i) Pour les électrons de conduction, un réseau de Ge avec un As^+ dans un site donné est équivalent à un puits de potentiel uniforme (ayant les dimensions du réseau), plus une charge $+|e|$ localisée sur le site. Cette charge positive est donc équivalente à un noyau d'hydrogène auquel est lié le 5ème électron de valence pour former un atome hydrogénoïde neutre Le niveau fondamental de cet atome hydrogénoïde constitue un niveau supplémentaire qui s'ajoute aux niveaux d'énergie du puits de potentiel constitué par le cristal. C'est un *niveau donneur*. Il est très localisé dans l'espace (contrairement aux niveaux du puits de potentiel) : un électron sur un tel niveau est lié à un ion As^+. Sa fonction d'onde d'espace est limitée au voisinage du site. Son extension est en général beaucoup plus petite que la distance entre impuretés : *il n'y a pas de recouvrements entre niveaux donneurs voisins.*

ii) Calcul de l'énergie d'un niveau donneur :

- Niveaux de l'atome d'hydrogène : $|\varepsilon_n| = \frac{1}{2n^2}\frac{me^4}{(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2} \simeq \frac{13.6\,eV}{n^2}$
- L'atome hyperboloïde à une fonction d'onde d'espace d'extension dans le cristal qui recouvre environ un millier d'atomes. Il faut donc remplacer m par m_e et multiplier ε_0 par la constante diélectrique ε du cristal.
- L'énergie d'ionisation de cet atome est : $\boxed{\Delta\varepsilon_d \simeq 13.6\,\frac{m_e}{m}\frac{1}{\varepsilon^2}}$ en eV.

Pour Ge: $\frac{m_e}{m} \simeq 0.2$; $\varepsilon = 15.6 \Rightarrow \Delta\varepsilon_d \simeq 0.013\ eV$.



- Le rayon de Bohr a caractérise l'extension dans l'espace de ce niveau :

$$a = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}\varepsilon\frac{m}{m_e} \simeq \frac{m}{m_e}\varepsilon \quad (\overset{0}{A})$$

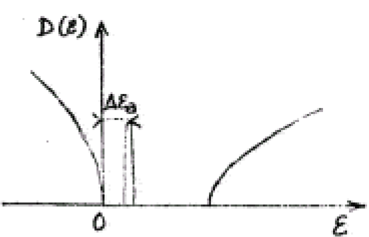
L : longueur du cristal.

exosup.com page facebook

b- **Niveaux accepteurs** :

Même raisonnement pour $\left(B^- + 1\,trou\right)$ qui est un ***antiatome hydrogénoïde*** conduit aux résultats :

- L'énergie d'ionisation: $\boxed{\Delta\varepsilon_a \simeq 13.6\,\dfrac{m_p}{m}\dfrac{1}{\varepsilon^2}}$; soit : $\Delta\varepsilon_a \simeq 0.01\,eV$



Remarque : $\Delta\varepsilon_d$ ou $\Delta\varepsilon_a$ sont de l'ordre de l'énergie thermique à température ordinaire ($1/40$ eV), les électrons ou les trous sur de tels niveaux sont donc très facilement excités vers la BC ou la BV. Ceci explique la conductivité extrinsèque des semiconducteurs à basse température.

c-***Statistique des électrons sur les niveaux donneurs*** :

Etant donné que les niveaux donneurs sont très localisés dans l'espace, il ne peut y avoir plus d'un électron sur chacun de ces niveaux (sinon, les électrons, même de spin opposés, seraient très proches et la répulsion Coulombienne devient plus forte que l'énergie ε_d d'ionisation).

Il n'y a donc qu'un seul électron avec deux orientations de spin possibles.

La statistique est par conséquent différente de celle de Fermi-Dirac habituelle (quand on peut mettre deux électrons de spin opposés sur un même niveau).

- La grande fonction de partition d'un niveau donneur d'énergie ε_d : $z_G = \sum_{\{N_\lambda\}}\left(\prod_\lambda x_\lambda^{N_\lambda}\right)$

avec $\lambda = 1, 2$ (il y a deux niveaux de même énergie avec spin $\uparrow$ ou $\downarrow$ pour un électron).

Par conséquent : $\{N_\lambda\} = \{0\,,\,0\}\ ou\ \{0\,,\,1\}\ ou\ \{1\,,\,0\}$ et $z_G = x_d^0\,x_d^0 + x_d^0\,x_d^1 + x_d^1\,x_d^0$

avec $x_1 = x_2 = x_d = e^{\alpha - \beta\varepsilon_d}$; soit : $z_G = 1 + 2\,x_d$.

- Pour N_d atomes donneurs : $Z_G = z_G^{\,N_d} = \left(1 + 2\,x_d\right)^{N_d}$.
- Le nombre moyen de niveaux donneurs occupés est : $n_d = \dfrac{\partial Log Z_G}{\partial\alpha} = N_d\,\dfrac{\partial Log z_G}{\partial x_d}\dfrac{dx_d}{d\alpha}$

soit : $$\boxed{n_d = \frac{N_d}{2^{-1}\,e^{\beta(\varepsilon_d - \mu)} + 1}}$$

- Probabilité d'occupation d'un niveau donneur : $\boxed{f_d = f\left(\varepsilon_d\right) = \dfrac{1}{2^{-1}\,e^{\beta(\varepsilon_d - \mu)} + 1}}$.

d-**Statistique des trous sur les niveaux accepteurs**

- Le nombre moyen de niveaux accepteurs occupés par un trou est :

$$n_a = \frac{N_a}{2^{-1}\,e^{\,\beta(\mu - \varepsilon_a)} + 1}$$

où N_a est le nombre d'atomes accepteurs et ε_a est l' énergie d'un niveau accepteur.

- Probabilité d'occupation d'un niveau accepteur par un électron :

exosup.com page facebook

$$f_a = 1 - \frac{n_a}{N_a} = \frac{1}{2\, e^{\beta(\varepsilon_d - \mu)} + 1}.$$

- La condition d'équilibre entre les concentrations n et p porteurs (électrons de conduction et trous de la bande de valence) est : $\boxed{n + N_a - n_a = p + N_d - n_d}$;

soit :

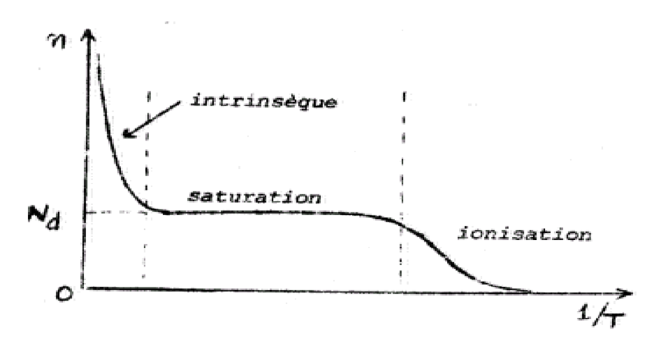
$$2\int_{\Delta\varepsilon}^{\infty} \mathcal{D}_e(\varepsilon)\, f_e(\varepsilon)\, d\varepsilon + N_a\, f_a = 2\int_0^{\infty} \mathcal{D}_p(\varepsilon)\, f_p(\varepsilon)\, d\varepsilon + N_d(1 - f_d)$$

Cette équation doit être résolue (en général numériquement) pour déterminer l'énergie de Fermi . On en déduit ensuite les concentrations n et p des porteurs.

5°) <u>Semiconducteurs de type *n*</u>

Prenons le cas simple de semiconducteur dopé par une impureté de type *n* :

- $N_a \simeq 0$ *et* $N_d \neq 0$.
- $\Delta\varepsilon$ est assez large et T assez basse pour que $p \approx 0$ (dans BV). Les électrons de BC sont porteurs majoritaires et les trous porteurs minoritaires.
- La condition d'équilibre devient (condition de neutralité) : $n \simeq N_d - n_d \Rightarrow$ les niveaux donneurs jouent le rôle de la BC dans la région extrinsèque. N_d est très petit devant le nombre de niveaux de la BC $\Rightarrow$ Le nombre d'électrons excités ne peut dépasser N_d $\Rightarrow$ il y adonc *<u>saturation.</u>*



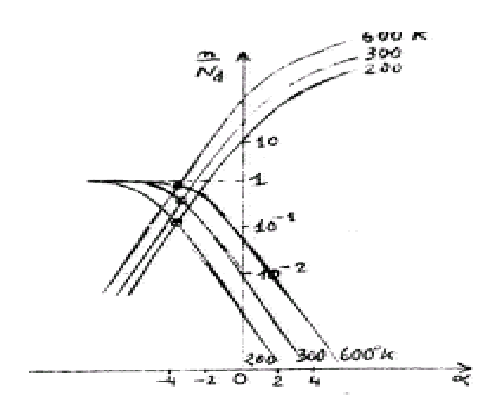
- A $T = 0K \Rightarrow$ aucun électron n'est excité $\Rightarrow n = 0$.
- Quand $T \nearrow \Rightarrow n \nearrow$ et atteint la saturation pour $n = N_d$, puis reste constant dans la région de saturation : C'est la région intéressante dans l'utilisation, car la conductivité y dépend peu de la température.
- A température plus élevée commence la région intrinsèque où l'excitation d'électrons de BV domine.
- La condition d'équilibre est résolue, en prenant l'énergie à $\varepsilon_d = 0$:

  $n = n_0\, F_{1/2}(\alpha - \delta)$ et $n \simeq N_d - n_d = \dfrac{N_d}{2e^{\alpha} + 1}$

  avec : $\alpha = \beta\,\mu$ *et* $\delta = \beta\,\Delta\varepsilon_d$.
- La relation correspondant aux points d'intersection de :

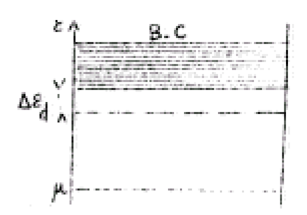
$$\begin{cases} y = \dfrac{n_0}{N_d} F_{1/2}(\alpha - \delta) \\ y = \left(2e^{\alpha} + 1\right)^{-1} \end{cases}.$$

exosup.com page facebook



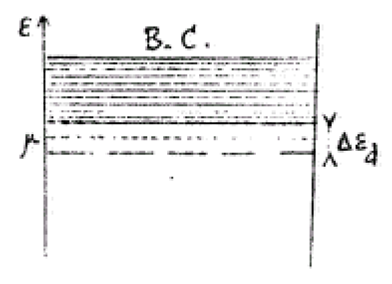
a- **Région de saturation** :

- Elle correspond à $\alpha \ll 0$, soit : $\dfrac{n}{N_d} \simeq 1 \quad et \quad n_d \simeq 0$.
- On a aussi : $\alpha \ll \delta \;\; cad \;\; \mu \ll \Delta\varepsilon_d$. μ est très au dessous des niveaux donneurs. Ceci exprime encore qu'il y a ionisation totale des atomes donneurs.
- Le gaz d'électrons de la BC est bien non dégénéré.



b- **Région d'ionisation** :

- Elle correspond à $\alpha \gg 0$, soit : $n \ll N_d$, or : $n \simeq N_d - n_d = \dfrac{N_d}{2e^{\alpha} + 1} \Rightarrow \dfrac{n}{N_d} \ll 1$
- Le gaz d'électrons de conduction si $(\alpha - \delta) \ll -1$, c.a.d. pour $kT \ll \Delta\varepsilon_d - \mu$.
- Le niveau de Fermi se trouve entre la BC et les niveaux donneurs, et la température est très basse.



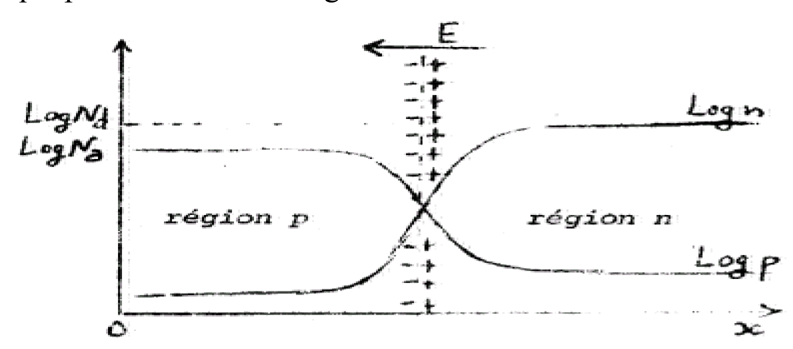
- La variation de la concentration *n* des porteurs, comme dans la région intrinsèque, obéit à une loi d'action de masse(admise) : $n = \sqrt{N_d \; a(T)}\, e^{-\beta\Delta\varepsilon_d/2}$ où $a(T)$ est une fonction douce de *T*.

6°) Jonction : *p – n*

Une moitié d'un cristal semiconducteur est dopé avec une impureté de type *n* (*As* par exemple), l'autre moitié avec une impureté de type *p* (*B* par exemple).
A l'équilibre thermique, il se produit un saut de potentiel à l'interface entre les deux régions.

exosup.com page facebook

A l'interface, les concentrations *n* et *p* présentent un gradient élevé. Des électrons passent de la région *n* vers la région *p,* où ils se recombinent avec des trous. Inversement, des trous passent de la région *p* vers la région *n,* où ils se recombinent avec des électrons.
Aux voisinages de l'interface, la charge positive des ions As^+ n'est plus compensée par celle des électrons de conduction
$\Rightarrow$ il apparaît de ce côté de l'interface une charge d'espace positive.
De même, le charge négative des ions B^- n'est plus compensée par celle des trous
$\Rightarrow$ il apparaît de ce côté de l'interface une charge d'espace négative.
Ces charges d'espace produisent un champ électrique $\vec{\varepsilon}$ dirigé vers la région *p*, donc un potentiel électrique plus élevé dans la région *n*.



exosup.com page facebook

Chapitre 8 :
GAZ DE BOSONS EN NOMBRE NON CONSERVE
STATISTIQUE DE PLANCK

-I- Introduction

- Les statistiques canonique et grand-canonique reposent sur le principe de la conservation du nombre de particules. Ce nombre est conservé pour l'ensemble formé par le système étudié et le thermostat C avec lequel il interagit.
- Certains systèmes possèdent des modes de vibration qui sont ceux d'oscillateurs harmoniques. Les quanta d'énergie de ces modes peuvent être considérés comme des particules indépendantes. Leur nombre n'est pas conservé, car les échanges d'énergie créent ou annihilent des quanta.

Exemple : Les photons, ou quanta du champ électromagnétique, sont des particules réelles. Les phonons, ou quanta des oscillations des atomes dans un cristal, sont considérés comme des quasi-particules. Ces particules forment un gaz de bosons en nombre non conservé.

> Remarque : La conservation du nombre de particules massives $(m \neq 0)$ résulte de la conservation de la masse. Il n'en est rien en Relativité : à cause de l'équivalence masse-énergie, des particules peuvent être créées en fournissant de l'énergie ou annihilées en libérant de l'énergie. Ces particules doivent être des bosons, pour conserver le moment cinétique (les fermions doivent être créés par paires).

-II- Statistique de Planck

- La seule quantité conservée est l'énergie $\Rightarrow$ Seuls les échanges d'énergie avec un thermostat sont à considérer $\Rightarrow$ Il faut utiliser la distribution canonique.
- De manière équivalente, on peut utiliser une statistique grand-canonique avec une énergie de Fermi nulle ($\alpha = 0$).

Justification : Prenons pour origine l'énergie du vide (gaz de zéro particules), l'énergie de Fermi μ du gaz doit être telle que : $\mu \leq 0$. Pour interpréter la non- conservation des particules on peut considérer le thermostat C comme un réservoir de particules en nombre infini. Ceci implique que $\mu_C \geq 0$ (la condition de dégénérescence du gaz). Or condition d'équilibre $\Rightarrow \boxed{\mu = \mu_C = 0}$.

1°) Fonction de distribution de Planck :

- Les opérateurs H : hamiltonien du gaz de bosons (en nombre non conservé) et N sont tels que : $N = \sum_\lambda N_\lambda$ et $H = \sum_\lambda N_\lambda \varepsilon_\lambda |\psi_\lambda\rangle\langle\psi_\lambda|$.
- L'opérateur densité : $\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_\lambda N_\lambda \varepsilon_\lambda |\psi_\lambda\rangle\langle\psi_\lambda|}$.
- La statistique de Planck est obtenue en reprenant les formules de la statistique de Bose-Einstein avec la valeur $\alpha = 0$.
- La fonction de partition : $Z = \prod_\lambda \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon_\lambda}}$

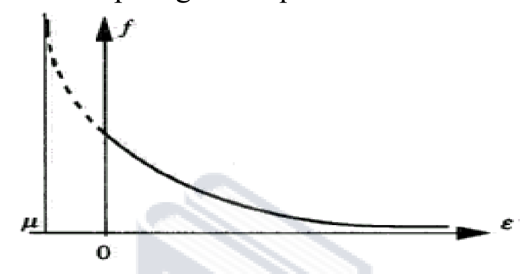
exosup.com page facebook

- La distribution de Planck : $\overline{N}_{\lambda} = f(\varepsilon_{\lambda}) = \dfrac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$.
- Valeurs moyennes : $\overline{\varepsilon} = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} f(\varepsilon_{\lambda})$ et $\overline{N} = \sum_{\lambda} f(\varepsilon_{\lambda})$

2°) <u>Limite classique</u> : $\varepsilon_{\lambda} \gg kT$

La limite où les particules sont parfaitement localisées (longueur d'onde associée négligeable) et où elles suivent la statistique de Maxwell-Boltzmann ne peut être atteinte au voisinage du niveau $\varepsilon = 0$, car la concentration y est très grande (voir figure). Autrement dit, la condition $\alpha \ll 0$ pour que la limite classique soit atteinte n'est pas satisfaite, puisque ici : $\alpha = 0$.

Toutefois cette limite est atteinte pour des énergies élevées telles que $\varepsilon_{\lambda} \gg kT$. Cette limite partielle concerne une partie du gaz d'autant plus grande que T est basse.



-III- Assemblée d'oscillateurs harmoniques

1°) <u>Propriétés</u>:

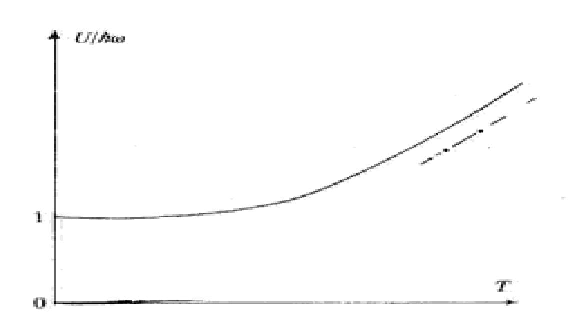
Considérons un système possédant M modes de vibrations non couplés.

- $\mathcal{H} = \sum_{\lambda=1}^{M} \hbar\omega_{\lambda} \mathcal{H}_{\lambda}$ où $\mathcal{H}_{\lambda} = \frac{1}{2}\left(P_{\lambda}^2 + Q_{\lambda}^2\right)$.

  ω_{λ} : pulsation du mode λ et P_{λ} et Q_{λ} sont les coordonnées conjuguées réduites : impulsion et position.
- L'énergie totale est : $E = \sum_{\lambda} (N_{\lambda} + 1/2)\hbar\omega_{\lambda}$
- Les quanta $\hbar\omega_{\lambda}$ en nombre N_{λ} pour le mode λ constituent un gaz de bosons (en nombre non conservé) indépendants.
- La fonction de partition est : $Z = \prod_{\lambda} \dfrac{e^{-\beta\hbar\omega_{\lambda}/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\lambda}}}$
- $\overline{N}_{\lambda} = \dfrac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\lambda}} - 1}$ et $U = \overline{E} = \sum_{\lambda} \left(\dfrac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\lambda}} - 1} + 1/2 \right) \hbar\omega_{\lambda}$

L'énergie fondamentale : $E_0 = 1/2 \sum_{\lambda 1} \hbar\omega_{\lambda}$ est obtenue à $T = 0K$ (énergie du point zéro). A T très élevée $\overline{E}$ est proportionnelle à T : $\overline{E} \simeq M\,kT$.

exosup.com page facebook



2°) Approximation classique des grands nombres quantiques:

Si un mode comporte un grand nombre N_i de quanta, son énergie $N_i\,\hbar\omega_i$ est très supérieure à l'espacement $\hbar\omega_i$ entre niveaux. Ce mode est donc celui d'un oscillateur classique dont l'énergie est kT (deux degrés de liberté).

Ceci se produit pour : $kT \gg \hbar\omega_i$ *car* $N_i \simeq kT/\hbar\omega_i$ est grand.

Résumé : *L'approximation classique est maintenant valable dans les deux cas suivants :*

i) $\hbar\omega_i \gg kT$ $\rightarrow$ *Les quanta se comportent comme des particules localisées (la longueur d'onde associée est négligeable).*

ii) $\hbar\omega_i \ll kT$ $\rightarrow$ *Les oscillateurs se comportent comme des oscillateurs classiques.*

Remarque : Cette limite est différente de la précédente.

IV- Corps noirs

1°) Photons :

- Une onde électromagnétique, d'amplitude : $A(\vec{r},t) = A_0 \int e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}\, d^3 k$,

  se propage avec la vitesse $c = \omega/k$ (vitesse de phase) .
- Le champ électromagnétique de cette onde est quantifié, on le décompose en une assemblée d'oscillateurs harmoniques. Le photon est le quantum d'énergie : $\varepsilon = h\upsilon = \hbar\omega$ et de quantité de mouvement : $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ou $p = h\upsilon/c$.
- Le spectre des modes d'un champ électromagnétique dans une enceinte cubique, de côté L, est donné par: $\boxed{k_n = n\dfrac{\pi}{L}}$ avec : $n^2 = n_x{}^2 + n_y{}^2 + n_z{}^2$ et $n_i \in \mathbb{N}$.

  Ce spectre est obtenu en imposant la condition aux limites : ***''Amplitude nulle sur les parois de l'enceinte''***. Le spectre en fréquences est : $\boxed{\upsilon_n = n\dfrac{c}{2L}}$

  Chacun de ces modes est double, car il y a deux états de polarisation indépendants : polarisation rectiligne suivant deux directions transverses orthogonales entre elles, ou de manière équivalente : polarisation circulaire droite ou gauche. En effet :

  $\vec{\mathcal{E}}(r,t) = \vec{\eta}\, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$ où $\vec{\eta}$ est le vecteur de polarisation. La transversalité de $\vec{\mathcal{E}}$ $\Leftrightarrow \vec{\nabla}\cdot\vec{\mathcal{E}} = 0 \Rightarrow \vec{k}\cdot\vec{\eta} = 0 \Rightarrow \exists$ seulement 2 directions de polarisation orthogonales à $\vec{k}$.

2°) Equilibre du champ électromagnétique dans une enceinte :

- Le champ électromagnétique crée un courant dans les parois de l'enceinte. Il s'y produit une dissipation de l'énergie. Il y a donc absorption du champ. Inversement, l'agitation

exosup.com page facebook

thermique des électrons des parois y fait régner un courant électrique désordonné. Ce courant émet une onde électromagnétique dans l'enceinte.

- Les photons du champ de l'enceinte constituent un gaz de bosons en équilibre thermique avec les parois qui jouent le rôle du thermostat.

3°) <u>Densité de modes</u> :

Pour chaque état de polarisation le nombre W de modes de fréquences inférieures à υ est égal au volume d'un quadrant de la sphère de rayon : $n_0 = \frac{2L}{c}\upsilon$. Soit donc :

$$W = \frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi n_0^3\right) = \frac{4}{3}\pi L^3 \frac{\upsilon^3}{c^3}$$

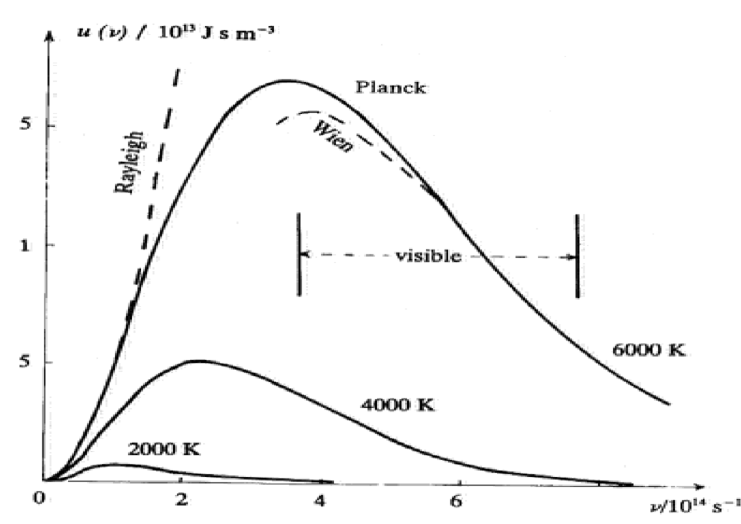
La densité des modes : $\mathcal{D}(\upsilon) = \frac{dW}{d\upsilon} = 4\pi L^3 \frac{\upsilon^2}{c^3} \Leftrightarrow \boxed{\mathcal{D}(\upsilon) = 4\pi \upsilon^2 \frac{V}{c^3}}$.

4°) <u>Densité spectrale d'énergie :</u> $u(v)$

<u>Définition</u> : La densité spectrale d'énergie $u(v)$ est la densité d'énergie par unité de volume et par unité de bande de fréquences : $u(v) = \frac{2}{V}\mathcal{D}(\upsilon) f(\upsilon) h\upsilon$.

Le facteur 2 est dû à l'existence de deux polarisations transverses. Soit :

$$\boxed{u(v) = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\upsilon^3}{e^{\beta h\upsilon} - 1}} \qquad \text{(Loi de Planck).}$$



- Cette loi donne la répartition de l'énergie suivant la fréquence, c'est à dire, dans les différents modes. Cette répartition ne dépend que de la température (spectre thermique).
- La position du maximum υ_m varie linéairement avec T : $\upsilon_m = 2.822\frac{kT}{h}$

  (Loi du déplacement de Wien).
- Pour : $h\upsilon \gg h\upsilon_m$ (limite classique) on a la formule de Wien : $u(v) \sim \frac{8\pi h}{c^3}\upsilon^3 e^{-\beta h\upsilon}$ (M-B) .
- L'approximation classique des grands nombres quantiques : $h\upsilon \ll h\upsilon_m$, donne la formule de Rayleigh-Jones : $u(v) \sim \frac{8\pi h}{c^3} kT \upsilon^2$.

<u>Rq</u> : La constante de Planck n'apparaît pas dans cette dernière formule purement classique.

exosup.com page facebook

5°) <u>Puissance rayonnée par un trou:</u> (mesure de $u(v)d\upsilon$)

La mesure de la puissance rayonnée par une ouverture dS d'un corps noir et captée selon un angle solide $d\Omega\left(=d^2\omega\right)$ permet la mesure de $u(v)d\upsilon$ (vérification de la loi de Planck).

- Les rayonnements qui peuvent sortir sont ceuxcontenus dans le volume : $c\,dt\cos\theta\,dS$
- La puissance émise est :

$$d\mathcal{P}=\underbrace{u(v)d\upsilon}_{\substack{densit\acute{e}\ d'\acute{e}nergie\\ par\ unit\acute{e}\ de\ volume}}\times\underbrace{c\cos\theta\,dS}_{volume/t}\times\underbrace{d\Omega/4\pi}_{\ddot{a}ngle\ solide\ relatif}$$

- La radiance R est la puissance totale rayonnée par un trou de surface unité $(dS=1)$ est :

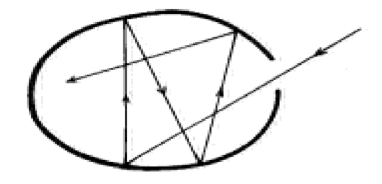
$$R=c\iiint u(v)d\upsilon\cos\theta\ d\Omega/4\pi\ \Leftrightarrow R=\frac{c}{4}\int_0^\infty u(v)d\upsilon=\frac{2\pi(kT)^4}{h^3c^2}\int_0^\infty\frac{x^3\,dx}{e^x-1}$$

L'intégrale : $\displaystyle\int_0^\infty\frac{x^3\,dx}{e^x-1}=\frac{\pi^4}{15}\Rightarrow\boxed{R=\sigma T^4}$: loi de Stefan-boltzmann (1879).

$$\sigma=\frac{\pi^4k^4}{60\hbar^3c^2}=5.67\ 10^{-12}\ Watt/cm^2\,(°K)^4$$ constante de Stefan-Boltzmann.

La radiance très faible à basse température, augmente très vite avec T ; elle passe de $0.046\ W/cm^2$ pour $T=300K$ à $460\ W/cm^2$ pour $T=3000\,K$. Sa mesure permet de déterminer la température de l'enceinte.

<u>Remarques</u> : i) Une enceinte percée d'un trou, de petite dimension est appelé ''corps noir''. Une onde électromagnétique entrant par le trou a une probabilité négligeable à en sortir. Elle sera absorbée lors des multiples réflexions sur les parois. Le trou est totalement absorbant. C'est le cas aussi d'un objet noir mat pour la lumière visible.



ii) L'Univers considéré comme un corps noir est rempli par un rayonnement ''fossile'' correspondant à $T\simeq 3K$ (ondes centimétriques ; découvert en 1965) et qui nous renseigne sur l'époque où la matière était ionisée : $T\geq 3000K$ (0.25 eV). Il y avait alors équilibre thermique entre rayonnement et matière (à travers les interactions rayonnements-électrons; ces derniers sont libres) $\Rightarrow$ Le rayonnement ne peut se propager : opacité de l'Univers à tout rayonnement électromagnétique. Cette interaction empêche par ailleurs la contraction (pression du rayonnement). A $T=3000K$ cessation de l'ionisation : les électrons se regroupent avec les protons pour former des atomes de l'hydrogène $\Rightarrow$ galaxies, étoiles, … Les rayonnements sont restés après la formation des galaxies et des étoiles avec des fréquences réduites à cause de l'effet Doppler.

<u>Refroidissement de l'Univers</u> : T est inversement proportionnelle à la dimension de l'Univers, car $VT^3=cste$ en admettant une dilatation adiabatique de l'Univers.
On peut aussi connaître l'âge de l'Univers (en connaissant la vitesse de son expansion).

exosup.com page facebook

6°) Pression de radiation:

Un champ électromagnétique a une densité de quantité de mouvement: $\left(1/c^2\right)\vec{\mathcal{E}}\wedge\vec{H}$.

Ceci est équivalent à dire que cette densité peut être attribuée aux photons, chacun d'eux ayant la quantité de mouvement : $h\upsilon/c$.

L'absorption, l'émission ou la réflexion d'une onde électromagnétique par une paroi se traduit par une variation de la quantité de mouvement, donc par une force exercée sur la paroi ; c'est la pression de radiation.

Comme pour un gaz d'électrons de conduction, la pression d'un gaz de photons est : $P=-\sum_\lambda N_\lambda \frac{\partial\varepsilon_\lambda}{\partial V}$. Pour un gaz de particules ultrarelativistes : $\varepsilon_\lambda = h\upsilon_\lambda = h\lambda\frac{c}{2L} = h\lambda\frac{c}{2V^{1/3}}$

$$\Rightarrow \frac{\partial\varepsilon_\lambda}{\partial V} = -\frac{1}{3}\frac{\varepsilon_\lambda}{V} \Rightarrow p = \frac{1}{3V}\sum_\lambda N_\lambda\,\varepsilon_\lambda = \frac{\overline{E}}{3V} \Leftrightarrow \boxed{P=\frac{u}{3}}$$

Le calcul de la pression ne dépend pas de la distribution statistique des photons dans les différents modes possibles. On peut aussi calculer P en traitant tous les photons comme des particules localisées, à la limite classique : $h\upsilon \gg kT$. Le calcul est semblable à celui d'un gaz parfait classique. La seule différence résulte de la relation existant entre l'énergie ε et l'impulsion p :

$$\begin{cases} p = \varepsilon/c & \textit{pour un photon} \\ p = \sqrt{2m\varepsilon} & \textit{pour une particule non relativiste} \end{cases}$$

Le résultat est le même pour l'équation d'état: $P = u/3$.

V- Les phonons

1°) Introduction qualitative

Les atomes d'un réseau cristallin peuvent effectuer des petits déplacements autour des sites qu'ils occupent. Chaque site constitue une position d'équilibre stable pour un atome. L'énergie potentielle U de l'atome est minima en ce point. Au voisinage, U peut être approximée par une forme quadratique du déplacement $\vec{r}(x,\, y,\, z)$: $U = U_0 + ax^2 + by^2 + cz^2$ avec un choix convenable des axes. Ceci correspond à un oscillateur harmonique à 3-dimensions. Les N atomes du réseau constituent un ensemble de $3N$ oscillateurs harmoniques à une dimension. Cependant, ces oscillateurs ne sont pas indépendants. Ils sont couplés entre eux. Cette situation est analogue à celle des électrons d'un solide étudié précédemment. Ces $3N$ oscillateurs couplés sont caractérisés par $(3N-5)$ modes de vibration, en retranchant les trois translations et les deux rotations de l'ensemble du cristal, soit approximativement $3N$ modes pour N grand. Ils sont analogues aux N niveaux d'une bande permise des électrons d'un solide.

Le cas le plus simple est celui d'un réseau cubique avec un atome par maille. Les $3N$ modes se décomposent en N modes longitudinaux, pour lesquels les atomes oscillent dans la direction de propagation des ondes de vibration et $2N$ modes transversaux pour lesquels ces oscillations sont transverses. Ces ondes de vibration sont des *ondes acoustiques* se propageant avec des vitesses différentes c_l et c_t suivant la direction de vibration.

Dans le cas général d'un réseau comportant n atomes par maille et p mailles, on distingue $3p$ modes acoustiques pour lesquels les n atomes d'une maille oscillent en phase et $3(n-1)p$ *modes optiques*, pour lesquels ils oscillent en opposition de phase. Ces deux types de modes ont des relations de dispersion $\omega\left(\vec{k}\right)$ différentes :

exosup.com page facebook

$$\omega(\vec{k}) \underset{k\approx 0}{\sim} \begin{cases} c\,k & \rightarrow \text{ mod}\,es\ acoustiques \\ \omega_0 \pm ck & \rightarrow \text{ mod}\,es\ optiques \end{cases}$$

Les *3N* modes de vibration peuvent être considérés comme les modes de *3N* oscillateurs indépendants entre eux. Les quanta de ces *3N* modes sont appelés : ***phonons***. Ils constituent des quasi-particules analogues aux électrons de conduction et aux trous dans les semiconducteurs.
Contrairement aux photons, quanta du champ électromagnétique, les phonons ne peuvent se propager dans le vide ; ce sont des particules virtuelles.

A l'équilibre thermique, les phonons suivent la statistique de Planck (bosons en nombre non conservé).

- L'énergie d'un phonon du mode λ est : $\hbar\omega_\lambda$.
- Le nombre moyen de phonons de ce mode est : $\overline{N}_\lambda = \dfrac{1}{e^{\beta\hbar\omega_\lambda} - 1}$.
- L'énergie totale des *3N* oscillateurs : $U = \overline{E} = \sum_{\lambda=1}^{3N}\left(\overline{N}_\lambda + 1/2\right)\hbar\omega_\lambda$
- Le seul problème à résoudre est de déterminer le spectre de fréquences : $\{\omega_\lambda\}$.

2°) <u>Théorie d'Einstein</u>

- Le spectre est supposé formé uniquement d'une seule fréquence : $\upsilon_E = \omega/2\pi$ (fréquence caractéristique d'Einstein $\sim 10^{12}\ \grave{a}\ 10^{13}\ Hz$) en considérant les oscillateurs indépendants, discernables et identiques.
- L'énergie moyenne est : $\overline{E} = 3N\,\hbar\omega\left(\dfrac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + 1/2\right)$.
- La chaleur spécifique : $C_V = 3Nk\,(\beta\hbar\omega)^2\,\dfrac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$.
- L'énergie libre : $F = -3N\,kT\,LogZ$ avec $Z = \dfrac{e^{-\theta_E/2T}}{1 - e^{-\theta_E/T}}$ et $\theta_E = h\upsilon_E/k$.
- Approximation classique des grands nombres quantiques: $\hbar\omega \ll kT$

$$\Rightarrow C_V \simeq 3Nk\left[1 - \frac{1}{12}\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 + \ldots\right] \Rightarrow \boxed{C_V \simeq 3Nk} \quad \text{(Dulong et Petit)}$$

- Limite classique des phonons localisés : $\hbar\omega \gg kT$ $\Rightarrow \boxed{C_V \simeq 3Nk\left(\dfrac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T}}$.
- Ce modèle simple permet d'expliquer pourquoi $C_V \xrightarrow[T\to 0]{} 0$; le nombre de phonons tend vers zéro, de manière analogue au nombre de photons émis par un corps noir.
  Cependant, l'accord de la théorie d'Einstein avec l'expérience n'est que qualitatif.

3°) <u>Théorie de Debye</u>

- Aux très basses températures, seuls les modes de vibrations de fréquences basses (c'est à dire de grandes longueurs d'onde) sont excités. Quand cette longueur d'onde est beaucoup plus grande que les distances interatomiques, on peut considérer le cristal comme homogène et élastique. Dans ce milieu des ondes de déformation élastique peuvent se propager. Elles correspondent aux modes acoustiques. On néglige ici les modes optiques.

exosup.com page facebook

- Les ondes se propageant dans une direction *Ox* avec la vitesse $c = \omega/k$ ont une amplitude :

  $A(x,\, t) = A_0\, \mathcal{R}e\left[e^{\,i(k\cdot x\, -\, \omega t)}\right]$ solution de l'équation d'onde : $\boxed{\dfrac{\partial^2 A}{\partial t^2} - c^2\, \dfrac{\partial^2 A}{\partial x^2} = 0}$.

- Dans un volume, ayant les dimensions d'un cube de côté L, il s'établit des ondes stationnaires dont les modes sont donnés par les conditions aux limites habituelles :

$\boxed{A(0,\, t) = A(L,\, t)}$ pour chaque direction. C'est à dire : $k_x = n_x\, \dfrac{\pi}{L}$; $k_y = n_y\, \dfrac{\pi}{L}$ *et* $k_z = n_z\, \dfrac{\pi}{L}$.

- La densité des modes longitudinaux : $\boxed{\mathcal{D}_\ell(\omega) = \dfrac{V}{2\pi^2}\, \dfrac{\omega^2}{c_l^{\,3}}}$

- La densité des modes transverses : $\boxed{\mathcal{D}_t(\omega) = 2\, \dfrac{V}{2\pi^2}\, \dfrac{\omega^2}{c_t^{\,3}}}$,

en tenant compte des deux directions transverses possibles ; c'est à dire des deux directions de polarisation des ondes transverses (dégénérescence deux).

- La densité totale des modes des deux types : $\boxed{\mathcal{D}(\omega) = 3\, \dfrac{V}{2\pi^2}\, \dfrac{\omega^2}{\bar{c}^{\,3}}}$

en définissant la vitesse moyenne par : $\dfrac{3}{\bar{c}^{\,3}} = \dfrac{1}{c_l^{\,3}} + \dfrac{2}{c_t^{\,3}}$.

- Le modèle de Debye est correcte pour les fréquences basses. Aux fréquences élevées $\mathcal{D}(\omega)$ est différente de celle donnée par ce modèle .

  Pour tenir compte du nombre fini de modes (*3N*), la densité $\mathcal{D}(\omega)$ est arrêtée à la

fréquence maximale telle que : $3N = \int_0^{\omega_m} \mathcal{D}(\omega)\, d\omega = \dfrac{V}{2\pi^2}\, \dfrac{\omega_m^{\,2}}{\bar{c}^{\,3}}$ où $\omega_m = \bar{c}\left(6\pi^2\, n\right)^{1/3}$.

La longueur d'onde associée $\lambda_m = 2\pi\, \bar{c}/\omega_m$ est de l'ordre des distances interatomiques. Elle est du même ordre que la fréquence de coupure ω_c.

En effet, à cause de la structure atomique du milieu, la longueur d'onde ne peut devenir inférieure à la distance interatomique. Le spectre des modes présente une coupure à ω_c. Plus précisément cette limite est atteinte lorsque deux atomes voisins oscillent en opposition de phase. ω_c est l'analogue du sommet de la bande permise pour les électrons d'un solide.

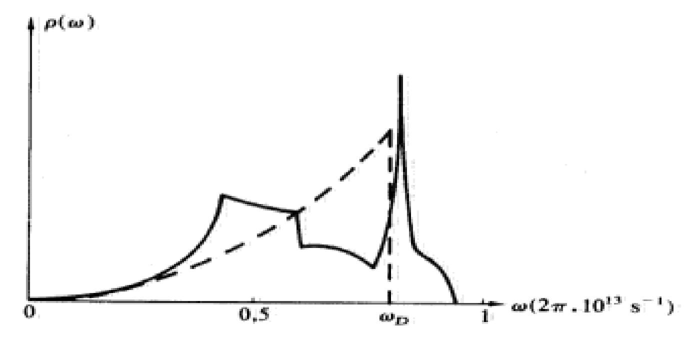


Fig. : Densité des modes $\mathcal{D}(\omega)$ *[=* $\rho(\omega)$ *sur la fig] .*

ω_D *(fréquence de Debye)* $= \omega_m$

Elle satisfait à la condition de Bragg : ***''Le déphasage de l'onde entre deux atomes voisins est égal à une demi-longueur d'onde''***.

exosup.com page facebook

- Dans le modèle de Debye, l'énergie moyenne est : $\overline{E} = 3NkT\,\mathscr{D}\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ et $\mathscr{D}(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{t^3\,dt}{e^t - 1}$

$\theta_D = \hbar\omega_M/k$ est la température de Debye; elle est calculée à partir de la mesure des vitesses du son dans le solide : $\theta_D(Pb) = 90\,K$; $\theta_D(Al) = 400\,K$ et $\theta_D = 200\,K$ pour le Diamant.

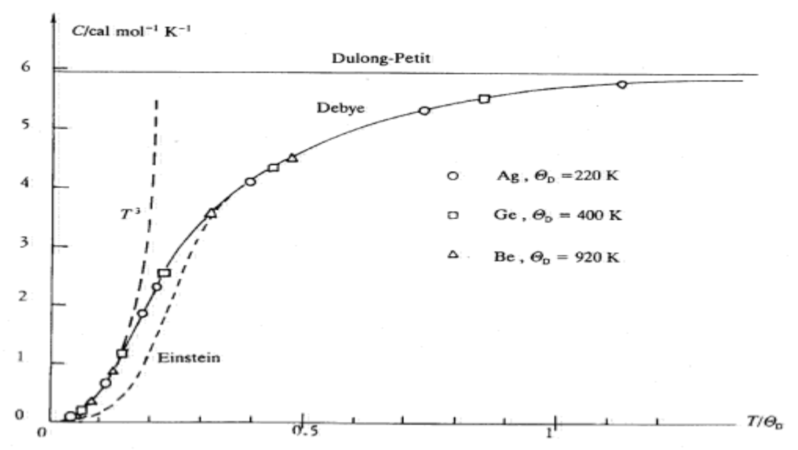
- A haute température $T \gg \theta_D$, on a : $x \ll 1$ et $\mathscr{D}(x) \sim \frac{3}{x^3}\int_0^x t^2 dt = 1$.

La contribution des phonons à la chaleur spécifique est alors : $\boxed{C_V \simeq 3Nk}$. On retrouve la loi de Dulog-Petit.

- A basse température $T \ll \theta_D$, $x \gg 1$ et $\mathscr{D}(x) \sim \frac{3}{x^3}\int_0^\infty \frac{t^3}{e^t - 1}dt = \frac{\pi^4}{5x^3}$.

La contribution des phonons à la chaleur spécifique devient alors : $\boxed{C_V \simeq \frac{12}{5}\pi^4 Nk\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3}$

qui est en pratique souvent vérifiée par les solides. Une seule mesure de $C_V \Rightarrow \theta_D$ et C_V à n'importe quelle température (dans ce domaine).



- Aux voisinages de $T = 0\,K$, C_V varie linéairement avec la température. Ceci est dû aux électrons de conduction dont la contribution devient prépondérante.
- Les valeurs expérimentales sont en bon accord avec le modèle de Debye.

Aux températures élevées, on trouve un développement de la forme :

$$C_V \simeq 3Nk\left[1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^2 + \dots\right]$$

formule semblable à celle obtenue d'après le modèle d'Einstein.

- L'accord entre les deux modèles est obtenu à condition que: $\boxed{\theta_D \simeq \left(\frac{5}{3}\right)^{1/2}\theta_E}$

exosup.com page facebook